

**ЗАЩИТА  
ОТ КОРРОЗИИ,  
СТАРЕНИЯ  
И БИО-  
ПОВРЕЖДЕНИЙ  
МАШИН,  
ОБОРУДОВАНИЯ  
И СООРУЖЕНИЙ**

---

**СПРАВОЧНИК**

# СПРАВОЧНИК

В ДВУХ ТОМАХ

Под редакцией  
д-ра техн. наук  
А.А. ГЕРАСИМЕНКО



ТОМ **1**

Защита  
от коррозии,  
старения  
и биоповреждений  
машин,  
оборудования  
и сооружений

Москва «Машиностроение» 1987

ББК 34.66  
З-40  
УДК 620.197

Авторы: А. А. Герасименко, Я. И. Александров, И. Н. Андреев,  
А. К. Баталов, С. М. Белоглазов, А. Ф. Богоявленский,  
Н. Н. Валеев, В. В. Герасимова, В. В. Герасимов, А. А. Гоник,  
Н. П. Елинов, Е. М. Крупина, Л. А. Михайлова, Ю. В. Моисеев,  
И. П. Озеряная, В. А. Орлов, О. В. Пономарева,  
О. И. Стеклов, М. С. Цирлин, В. В. Чистяков

Оформление и макет Вершинкина А. С.

Рецензент Шлугер М. А.

**З-40**    **Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. I. / Под ред. А. А. Герасименко. — М.: Машиностроение, 1987. — 688 с., ил.**

(В пер.): 2 р. 20 к.

Приведены сведения о процессах коррозии. Даны рекомендации по защите от коррозии и совершенствованию методов защиты.

Для инженерно-технических работников всех отраслей машиностроительной промышленности, занимающихся вопросами коррозии.

3  $\frac{2704070000-283}{038(01)-87}$  283-87

ББК 34.66

## Справочник

Анатолий Андреевич Герасименко, Яков Исаакович Александров,  
Илья Николаевич Андреев и др.

**ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ  
МАШИН, ОБОРУДОВАНИЯ И СООРУЖЕНИЙ**

### Т. 1

Редактор *Л. Г. Хороших*  
Художественный редактор *А. С. Вершинкин*  
Технический редактор *Л. А. Макарова*  
Корректоры *О. Е. Мишина* и *А. П. Сизова*

ИБ № 4349

Сдано в набор 23.10.86. Подписано в печать 19.03.87. Т-09513.  
Формат 84×108/32. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная.  
Печать высокая. Усл. печ. л. 36,12. Усл. кр.-отт. 36,12. Уч.-изд. л. 37,57.  
Тираж 27 500 экз. Заказ 243. Цена 2 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Машиностроение»,  
107076, Москва, Стромьинский пер., 4

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

© Издательство «Машиностроение», 1987

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	10
<b>Часть I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ. СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К ИХ ИССЛЕДОВАНИЮ. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ. СТАНДАРТИЗАЦИЯ . . . . .</b>	<b>11</b>
Глава 1. Процессы коррозии (А. А. Герасименко) . . . . .	11
1.1. Коррозия. Основные понятия и терминология. Влияющие факторы . . . . .	11
1.2. Классификация процессов коррозии . . . . .	14
1.3. Общая характеристика проблемы коррозии . . . . .	18
1.4. Методы исследования коррозии металлов . . . . .	19
1.5. Методы защиты от коррозии . . . . .	26
Глава 2. Процессы старения (А. А. Герасименко, Ю. В. Моисеев)	
2.1. Старение. Основные понятия и терминология. Влияющие факторы . . . . .	33
2.2. Классификация процессов, протекающих при старении полимеров . . . . .	36
2.3. Общая характеристика проблемы старения . . . . .	42
2.4. Методы исследования старения полимерных материалов . . . . .	44
2.5. Методы и средства защиты от старения . . . . .	48
Глава 3. Процессы биоповреждений (А. А. Герасименко, Н. П. Елинов) . . . . .	54
3.1. Биоповреждения. Основные понятия и терминология. Влияющие факторы . . . . .	54
3.2. Классификация биоповреждений . . . . .	59
3.3. Общая характеристика проблемы биоповреждений . . . . .	61
3.4. Методы исследования биоповреждений . . . . .	63
3.5. Методы защиты от биоповреждений . . . . .	70
Глава 4. Особенности моделирования процессов коррозии, старения и биоповреждений (А. А. Герасименко, Л. А. Михайлова) . . . . .	82
4.1. Диагностика процессов коррозии, старения и биоповреждений . . . . .	82
4.2. Классификация методов моделирования . . . . .	88
4.3. Моделирование процессов коррозии, старения и биоповреждений . . . . .	99
4.4. Прогнозирование развития процессов . . . . .	106
Глава 5. Комплексная защита от коррозии, старения и биоповреждений (А. А. Герасименко, А. К. Баталов) . . . . .	115
5.1. Защита машин, оборудования и сооружений от коррозии, старения и биоповреждений воздействием на среду и объект . . . . .	115
5.2. Основные положения системного подхода при реализации мероприятий по комплексной защите . . . . .	122

Глава 6. Стандартизация. Единая система защиты от коррозии, старения и биоповреждений (ЕСЗКС) (А. А. Герасименко) . . . . .	128
6.1. Классификация стандартов в ЕСЗКС . . . . .	128
6.2. Содержание основных стандартов ЕСЗКС . . . . .	134
<b>Часть II. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ (ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ) . . . . .</b>	<b>135</b>
Глава 7. Защита от коррозии в атмосферных условиях (А. А. Герасименко) . . . . .	135
7.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм коррозии. Факторы. Модели. Прогнозирование процесса . . . . .	135
7.2. Особенности коррозии и защиты в замкнутом пространстве и с ограниченным обменом воздуха . . . . .	158
7.3. Методы защиты. Оценка перспектив их применения, унификации, совершенствования . . . . .	173
7.4. Защита электрохимическими и конверсионными покрытиями . . . . .	174
7.5. Защитная способность покрытий. Принципы контроля и управления качеством защитных покрытий	185
Глава 8. Защита от коррозии в почвах и грунтах (В. В. Чистяков)	196
8.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм. Факторы. Модели. Прогнозирование процесса	196
8.2. Методы защиты. Классификация и основные требования . . . . .	213
8.3. Электродренажная защита . . . . .	233
8.4. Протекторная защита . . . . .	240
8.5. Катодная защита внешним током . . . . .	255
8.6. Анодные заземления . . . . .	259
Глава 9. Защита от коррозии в водных средах (В. А. Орлов) . . . . .	262
9.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм коррозии. Факторы . . . . .	262
9.2. Защита от коррозии лакокрасочными покрытиями	271
9.3. Электрохимическая защита . . . . .	281
9.4. Защита от коррозии композиционными покрытиями	285
9.5. Защита от коррозии многослойными покрытиями . . . . .	290
9.6. Защита ингибиторами коррозии . . . . .	291
Глава 10. Защита от коррозии при воздействии микроорганизмов (А. А. Герасименко) . . . . .	296
10.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм. Воздействующие факторы . . . . .	296
10.2. Защита металлов от биокоррозии . . . . .	324

<b>Часть III. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ В ИСКУССТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ (СПЕЦИФИЧЕСКИХ СРЕДАХ) . . .</b>	<b>334</b>
<b>Глава 11. Защита от коррозии в органических электропроводящих средах (О. В. Пономарева) . . . . .</b>	<b>334</b>
11.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм. Влияющие факторы. Модели процесса . . .	334
11.2. Методы защиты от коррозии в органических электропроводящих средах . . . . .	345
<b>Глава 12. Защита от коррозии в органических неэлектропроводящих средах (А. А. Гоник) . . . . .</b>	<b>348</b>
12.1. Особенности процесса коррозии в неводных средах	348
12.2. Методы защиты от коррозии в органических неэлектропроводящих средах . . . . .	353
<b>Глава 13. Защита от коррозии в расплавах солей (И. П. Озеряная) . . . . .</b>	<b>358</b>
13.1. Применение расплавленных солей в технике. Особенности. Механизм. Кинетика процесса коррозии. Факторы. Методы защиты . . . . .	358
13.2. Защита пассивацией металлов в кислородсодержащих расплавленных солях . . . . .	367
13.3. Электрохимическая защита металлов в расплавленных солях . . . . .	378
13.4. Защита применением коррозионно-стойких сплавов в расплавленных солях . . . . .	381
<b>Глава 14. Защита от коррозии при воздействии высоких температур (М. С. Цирлин) . . . . .</b>	<b>388</b>
14.1. Определение. Особенности. Термодинамика. Механизм, кинетика модели. Классификация и параметры процесса . . . . .	388
14.2. Газовая коррозия металлов в кислородсодержащих средах . . . . .	406
14.3. Газовая коррозия металлов в водяном паре, азоте, серосодержащих и галогенсодержащих средах . . .	413
14.4. Методы защиты от газовой коррозии . . . . .	417
14.5. Защита от коррозии газотурбинных двигателей . .	433
14.6. Защита от высокотемпературной коррозии тугоплавких металлов . . . . .	436
<b>Глава 15. Защита от наводороживания при коррозии и нанесении металлопокрытий (С. М. Белоглазов) . . . . .</b>	<b>444</b>
15.1. Определение. Механизм. Особенности процесса . .	444
15.2. Защита от наводороживания легированием стали	452
15.3. Защита ингибиторами наводороживания . . . . .	454
15.4. Ингибирование катодных процессов . . . . .	459
15.5. Защита от наводороживания ингибиторами комплексного действия . . . . .	461

Глава 16. Защита от коррозии в агрессивных средах (А. А. Герасименко, В. В. Герасимов) . . . . .	469
16.1. Структурная коррозия. Факторы. Механизм. Модели . . . . .	469
16.2. Защита от межкристаллитной коррозии . . . . .	482
16.3. Защита от избирательной коррозии (графитизация чугуна) . . . . .	485
16.4. Особенности защиты от коррозии в агрессивных средах . . . . .	489
Глава 17. Защита от коррозии при сварке (О. И. Стеклов) . . . . .	493
17.1. Особенности коррозионных разрушений сварных соединений . . . . .	493
17.2. Методы защиты сварных соединений от коррозии . . . . .	502
17.3. Защита сварных соединений от локальных видов коррозии . . . . .	510
17.4. Защита сварных соединений от коррозии под напряжением . . . . .	514
17.5. Моделирование прочностных свойств сварных соединений . . . . .	528
Глава 18. Защита от коррозии при ионизирующем излучении (А. А. Герасименко, Л. А. Михайлова) . . . . .	532
18.1. Особенности коррозии при излучении . . . . .	532
18.2. Кинетические характеристики коррозии при излучении . . . . .	536
18.3. Мероприятия по защите от коррозии при излучении . . . . .	539
Глава 19. Защита от коррозии в жидких металлах (А. А. Герасименко) . . . . .	540
19.1. Коррозия в жидких металлах. Особенности. Факторы . . . . .	540
19.2. Стойкость оборудования при контакте с жидкими металлами . . . . .	542
19.3. Охрупчивание металлов конструкций . . . . .	550
19.4. Требования к оборудованию, материалам конструкций и контактируемым жидким металлам . . . . .	551
Глава 20. Защита от коррозии при контакте с сыпучими материалами (Е. М. Крупина) . . . . .	552
20.1. Особенности процесса коррозии в сыпучей среде . . . . .	552
20.2. Методы защиты от коррозии в сыпучей среде . . . . .	563
Глава 21. Защита от коррозии при трении поверхностей (Е. М. Крупина) . . . . .	568
21.1. Определение. Особенности. Механизм процесса . . . . .	568
21.2. Методы предотвращения коррозии при трении . . . . .	573
Глава 22. Защита от коррозии под напряжением (В. В. Герасимов, А. А. Герасименко) . . . . .	579
22.1. Коррозия под напряжением. Основные положения. Факторы . . . . .	579

22.2. Механизм и модели процесса коррозии . . . . .	580
22.3. Мероприятия по предотвращению коррозии под напряжением . . . . .	595
<b>Глава 23. Защита от местной коррозии (В. В. Герасимова) . . .</b>	<b>599</b>
23.1. Местная коррозия. Факторы. Модели . . . . .	599
23.2. Защита от контактной коррозии . . . . .	605
23.3. Защита от щелевой коррозии . . . . .	607
23.4. Защита от точечной коррозии . . . . .	610
23.5. Защита от нитевидной коррозии . . . . .	612

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

<b>Приложение 1. Сведения о государственных стандартах ЕСЗКС и стандартах, разработанных в развитие системы</b>	<b>613</b>
<b>Приложение 2. Сведения о стандартах СЭВ по проблемам коррозии, старения и биоповреждений . . . . .</b>	<b>639</b>
<b>Приложение 3. Классификация методов исследования коррозионных процессов по аппаратурному оформлению и оценок коррозионных эффектов . . . . .</b>	<b>647</b>
<b>Приложение 4. Классификация и методы определения показателей коррозии . . . . .</b>	<b>652</b>
<b>Приложение 5. Шкала коррозионной стойкости металлов и покрытий . . . . .</b>	<b>658</b>
<b>Приложение 6. Некоторые особенности нанесения электрохимических покрытий . . . . .</b>	<b>662</b>
6.1. О равномерности электрохимических металлопокрытий . . . . .	662
6.2. Технологические особенности нанесения электрохимических металлопокрытий на алюминиевые сплавы . . . . .	675
6.3. Технологические особенности анодирования . . . . .	681
6.4. Оптимизация составов электролитов и свойств покрытий . . . . .	686

## ВВЕДЕНИЕ

В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года», принятых XXVII съездом КПСС, указано на необходимость ускоренного развития производства экономичных видов металлопродукции, синтетических и других прогрессивных материалов, расширения и улучшения технико-экономических и повышения прочностных и противокоррозионных характеристик конструкционных материалов.

Долговечность и сохраняемость машин, оборудования и сооружений определяются качеством изготовления деталей, узлов и агрегатов, входящих в их состав, а также характером факторов среды. Эти эксплуатационные свойства во многом зависят от интенсивности развития процессов коррозии металлов, старения полимеров и биоповреждений материалов конструкций.

Соответствие методов защиты эксплуатационным особенностям изделий — необходимое условие обеспечения их долговечности, сохраняемости и работоспособности.

Анализ результатов эксплуатации современных и предшествующих поколений различных машин, оборудования и сооружений показывает, что это условие выполняется не в полной мере. Отсутствие единого подхода к обеспечению комплексной долговременной защиты от коррозии, старения и биоповреждений на стадии разработки конструкций и их эксплуатации приводит к значительным эффектам повреждений.

Приведенные материалы по защите конструкций от факторов среды могут быть использованы представителями государственной приемки. При этом справочные данные для ответственных узлов конструкций должны получить дополнительное экспериментальное подтверждение. Данные стандартов приведены по состоянию на 1986 год.

# I

## Часть

# ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ. СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К ИХ ИССЛЕДОВАНИЮ. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ. СТАНДАРТИЗАЦИЯ

## Глава 1

### Процессы коррозии

#### 1.1. Коррозия. Основные понятия и терминология.

##### Влияющие факторы

В системе общесоюзной стандартизации (ГОСТ 5272—68) коррозия металлов определена как разрушение металлов вследствие химического и электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой. В системе международной стандартизации (ИСО) это понятие несколько шире: физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы.

Объекты воздействия коррозии — металлы, сплавы, металлопокрытия, металлоконструкции машин, оборудование и сооружения.

Процесс коррозии представляют как коррозионную систему, состоящую из металла и коррозионной среды. Последняя содержит одно или несколько веществ, вступающих в реакцию с металлом. Коррозионная среда может быть жидкой и газообразной. Газообразная среда, окисляющая металл, называется окислительной газовой средой.

Изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией, называется коррозионным эффектом.

Коррозионный эффект, ухудшающий функциональные характеристики металла, покрытия, среды или включаю-

щих их технических систем, расценивают как эффект повреждения или как коррозионную порчу (по системе ИСО).

В результате коррозии образуются новые вещества, включающие окислы и соли корродирующего металла, это — продукты коррозии. Видимые продукты атмосферной коррозии, состоящие в основном из гидратированных оксидов железа, называют ржавчиной, продукты газовой коррозии — окалиной.

Количество металла, превращенного в продукты коррозии за определенное время, относят к коррозионным потерям.

Коррозионные потери единицы поверхности металла в единицу времени характеризуют скорость коррозии. Эффект повреждений, связанный с потерями механической прочности металла, определяют термином — коррозионное разрушение, глубину его в единицу времени — скоростью проникновения коррозии.

Важнейшее понятие — коррозионная стойкость. Она характеризует способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды.

Коррозионную стойкость определяют качественно и количественно — скоростью коррозии в данных условиях, группой или баллом стойкости по принятой шкале (см. прил. 5).

Металлы, обладающие высокой коррозионной стойкостью, относят к коррозионно-стойким.

Факторы, влияющие на скорость, вид и распределение коррозии и связанные с природой металла (состав, структура, внутренние напряжения, состояние поверхности), называют внутренними факторами коррозии.

Факторы, влияющие на те же параметры коррозии, но связанные с составом коррозионной среды и условиями процесса (температура, влажность, обмен среды, давление и т. п.) называют внешними факторами коррозии.

В ряде случаев факторы коррозии целесообразно делить в соответствии с табл. 1.1, более подробное описание этих факторов дано в [5].

Выбор значимых факторов для пяти видов коррозии приведен в гл. 4.

Таблица 1.1

## Факторы коррозии

Группа	Название	Обозначение	
По состоянию металла	Термодинамическая устойчивость металла	$X_1$	
	Положение металла в периодической системе	$X_2$	
	Соотношение компонентов в сплаве	$X_3$	
	Структура металла	$X_4$	
	Гетерогенность (неоднородность) поверхности	$X_5$	
	Шероховатость поверхности	$X_6$	
	Внутренние напряжения	$X_7$	
По конструктивному исполнению изделия	Контакт разнородных металлов	$X_8$	
	Контакт металла и полимера	$X_9$	
	Характер соединения элементов конструкции	$X_{10}$	
	Слитность сечения, обтекаемость форм и т. п.	$X_{11}$	
	Общая компоновка, размещение элементов	$X_{12}$	
	Концентрация напряжений	$X_{13}$	
	Доступность восстановления покрытий	$X_{14}$	
	Возможность дополнительной защиты	$X_{15}$	
	Технологические	Химический состав металла	$X_{16}$
		Химический состав сплава	$X_{17}$
В состоянии поставки		$X_{18}$	
Технологические особенности полуфабрикатов		$X_{19}$	
Технологические особенности обработки		$X_{20}$	
Технологические особенности защитных покрытий		$X_{21}$	
Особенности дополнительной обработки		$X_{22}$	
Технологические особенности соединения		$X_{23}$	
Эксплуатационные		Продолжительность эксплуатации	$X_{24}$
		Температура и ее изменения	$X_{25}$
		Толщина и равномерность водной среды	$X_{26}$
		pH раствора	$X_{27}$
		Характер загрязнения	$X_{28}$
		Наличие стимуляторов (ингибиторов) коррозии	$X_{29}$
		Давление сред	$X_{30}$
	Солнечная радиация	$X_{31}$	
	Движение сред	$X_{32}$	
	Внешние нагрузки	$X_{33}$	
	Характер контакта с агрессивной средой	$X_{34}$	
	Воздухообмен	$X_{35}$	



трохимическую и химическую коррозию. К электрохимической коррозии относят процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительных агентов среды протекают не в одном акте и зависят от электронного потенциала (наличие проводников второго рода). К химической коррозии относят процесс, в котором окисление металла и восстановление среды представляют единый акт (отсутствие проводников второго рода).

Особенности типов коррозии будут рассмотрены более подробно в соответствующих главах справочника при описании наиболее значимых процессов.

В зависимости от упомянутых выше условий протекания процесса и характера разрушения металла различают следующие виды коррозии.

Атмосферная коррозия характеризует процесс в условиях влажной воздушной среды. Это наиболее распространенный вид коррозии, так как большинство конструкций эксплуатируют в атмосферных условиях. Ее можно разделить следующим образом: на открытом воздухе, с возможностью попадания на поверхность машин осадков или с защитой от них в условиях ограниченного доступа воздуха и в замкнутом воздушном пространстве.

Подземная коррозия — разрушение металла в почвах и грунтах. Разновидность этой коррозии — электрохимическая коррозия под воздействием блуждающих токов. Последние возникают в грунте вблизи источников электрического тока (систем передачи электроэнергии, транспортных электрифицированных путей и т. д.).

Подводная коррозия — разрушение металлоконструкций, погруженных в воду. По условиям эксплуатации металлоконструкций этот вид подразделяют на коррозию при полном погружении, неполном или переменном. При неполном погружении может быть рассмотрен процесс коррозии по ватерлинии. Водные среды могут отличаться коррозионной активностью в зависимости от природы растворенных в них веществ (морская, речная вода, кислотные и щелочные растворы химической промышленности и т. п.). Подводную коррозию можно рассматривать как частный, но наиболее распространенный вид жидкостной коррозии (см. рис. 1.1), т. к. возможны процессы коррозии оборудования в неводных жидких сре-

дах, которые подразделяют на неэлектропроводящие и электропроводящие. Такие среды специфичны для химической, нефтехимической и других отраслей промышленности.

Как отдельные виды коррозии следует рассматривать разрушение металлоконструкций в расплавах солей и в жидких металлах.

Химическая коррозия — это разрушение металлов в окислительных средах при высоких температурах. В восстановительных средах или при проведении электрохимических процессов обработки металлов происходит наводороживание последних с возможным их разрушением. Механизм процесса наводороживания и защита от него заслуживают особого рассмотрения, и этой проблеме посвящена гл. 15 справочника.

Коррозионные процессы при излучении имеют свои особенности. Коррозия при ионизирующем излучении характерна для атомной промышленности, а также для условий эксплуатации металлоконструкций, включающих фактор проникающей радиации.

В особую группу следует выделить виды коррозии в условиях воздействия механических напряжений (механическая коррозия).

Эта группа включает:

собственно коррозию под напряжением, характеризующую разрушением металла при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянных или переменных механических напряжений;

коррозионное растрескивание — при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних механических напряжений растяжения с образованием транскристаллитных трещин.

Различают следующие самостоятельные виды коррозии: коррозия при трении — разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения;

фреттинг-коррозия — разрушение при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды; коррозионная кавитация — разрушение при ударном воздействии среды, коррозионная эрозия — при истирающем; контактная коррозия — разрушение одного из двух металлов,

находящихся в контакте и имеющих разные потенциалы в данном электролите.

Некоторое оборудование и транспортные средства работают в условиях постоянного и переменного контакта с сыпучими материалами с различной коррозионной активностью и влажностью и это создает условия для возникновения коррозии еще одного вида при контакте с сыпучими материалами.

Как самостоятельный вид коррозии может рассматриваться биокоррозия — разрушение металла, при котором в качестве значимого выступает биофактор. Биоагенты — микроорганизмы (грибы, бактерии) являются инициаторами или стимуляторами процесса коррозии.

Отдельно рассмотрим группы локальных видов коррозии с характерными особенностями развития по месту и во времени (ГОСТ 5272—68).

Местная коррозия происходит с разрушением отдельных участков поверхности металлов; точечная (питтинг) коррозия, коррозия пятнами и сквозная коррозия — разновидности местной коррозии.

Подповерхностная коррозия начинается с поверхности, но развивается преимущественно под ней таким образом, что продукты коррозии сосредоточены внутри металла; ее разновидность — послойная коррозия, распространяющаяся преимущественно в направлении пластической деформации металла.

Структурная коррозия связана со структурной неоднородностью металла; ее разновидность — межкристаллитная коррозия, распространяющаяся по границам кристаллитов (зерен) металла.

Ножевая коррозия — локализованное разрушение металла в зоне сплавления сварных соединений в жидких средах с высокой коррозионной активностью. Проблеме защиты от коррозии сварных соединений посвящена гл. 17.

Избирательная коррозия характеризуется разрушением одной структурной составляющей или одного компонента металла в высокоактивных средах; графитизация чугуна (растворение ферритных или перлитных составляющих) и обесцинкование (растворение цинковой составляющей) латуней — разновидности этого вида коррозии.

Щелевая коррозия — усиление процесса разрушения металла в зазорах между двумя металлами или при неплотном контакте металла с коррозионно-инертным материалом.

Сплошная коррозия охватывает всю поверхность металла, при этом она может быть равномерной или неравномерной.

### **1.3. Общая характеристика проблемы коррозии**

Продлить сроки эксплуатации различных металлоконструкций до их морального износа — основная цель решения многовековой проблемы коррозии металлов. До настоящего времени она не решена в мировом масштабе.

Металлофонд нашей планеты в виде машин, оборудования и сооружений составляет шесть миллиардов тонн [6]. Это лишь 30 % от произведенного за три тысячелетия металла. Остальной металл исчез из обращения, причем основной причиной были процессы коррозии. Человечество непрерывно ведет борьбу за сохранение металлоконструкций. Однако потери от коррозии уменьшаются мало. Ущерб, в результате отказов техники, аварий и катастроф несравним с ущербом, связанным с прямыми потерями металла. В значительной степени это относится к сложным конструкциям машин и оборудования. Выше приведенная классификация процессов коррозии показывает, насколько многообразно проявление коррозионного разрушения металлов.

Трудность предотвращения коррозии в том, что разрушение металлов под влиянием факторов среды — естественный термодинамически выгодный процесс, направленный на сохранение равновесия в природе. Проблему коррозии металлов по количеству факторов, которые нужно принимать во внимание, относят к глобальным [10]. В табл. 1.1 показаны 35 факторов атмосферной коррозии. С помощью общеизвестных методов возможно разделение их на группы значимости и учет последних в эксперименте в зависимости от требуемой точности моделей коррозионных процессов [3]. Для разных видов коррозии число учитываемых факторов и их значимость могут изменяться. Однако принципиальный подход к вы-

явлению их значимости для включения в модели сохраняется. Этот подход целесообразно распространить на исследования процессов старения и биоповреждений материалов. Проведение таких исследований в комплексе с описываемыми тремя процессами представляет значительную сложность. Принципы системного подхода приведены в гл. 5.

Так как процессы коррозии, связанные с влиянием факторов среды, необратимы и часто приводят к отказам, их необходимо обнаруживать на ранних стадиях, классифицировать, давать количественную оценку эффекта повреждения и прогноз опасности развития в случае принятия мер по усилению защиты. Только установление причин коррозионного процесса позволяет правильно выбрать метод совершенствования защиты.

#### **1.4. Методы исследования коррозии металлов**

О развитии коррозионных процессов при эксплуатации техники можно судить, выполняя непосредственные измерения коррозионных эффектов (глубины, площади повреждения, массы продуктов коррозии и т. п.) или фиксируя изменения в результате коррозии некоторых характеристик металла (механической прочности, электропроводности и т. п.), или осуществляя дистанционно-периодические проверки эксплуатационных факторов (температурно-влажностного режима, концентрации загрязнений в воздухе и т. п.) и работоспособности узлов и агрегатов (приборов) машин.

При исследовании коррозии условия эксплуатации можно моделировать на образцах металлов с учетом значимых факторов (лабораторные испытания), деталей и узлов на коррозионно-климатических станциях или микологических площадках на опытных образцах техники (испытания в природных условиях). Испытания могут быть длительными и ускоренными. Иногда применяют экспресс-методы.

Сведения о методах коррозионных испытаний и критериях оценки коррозионных эффектов приведены в работах [8, 9], классификация их показана на рис. 1.2. Кратко рассмотрим те из них, которые находят применение при эксплуатации машин, оборудования и сооружений.

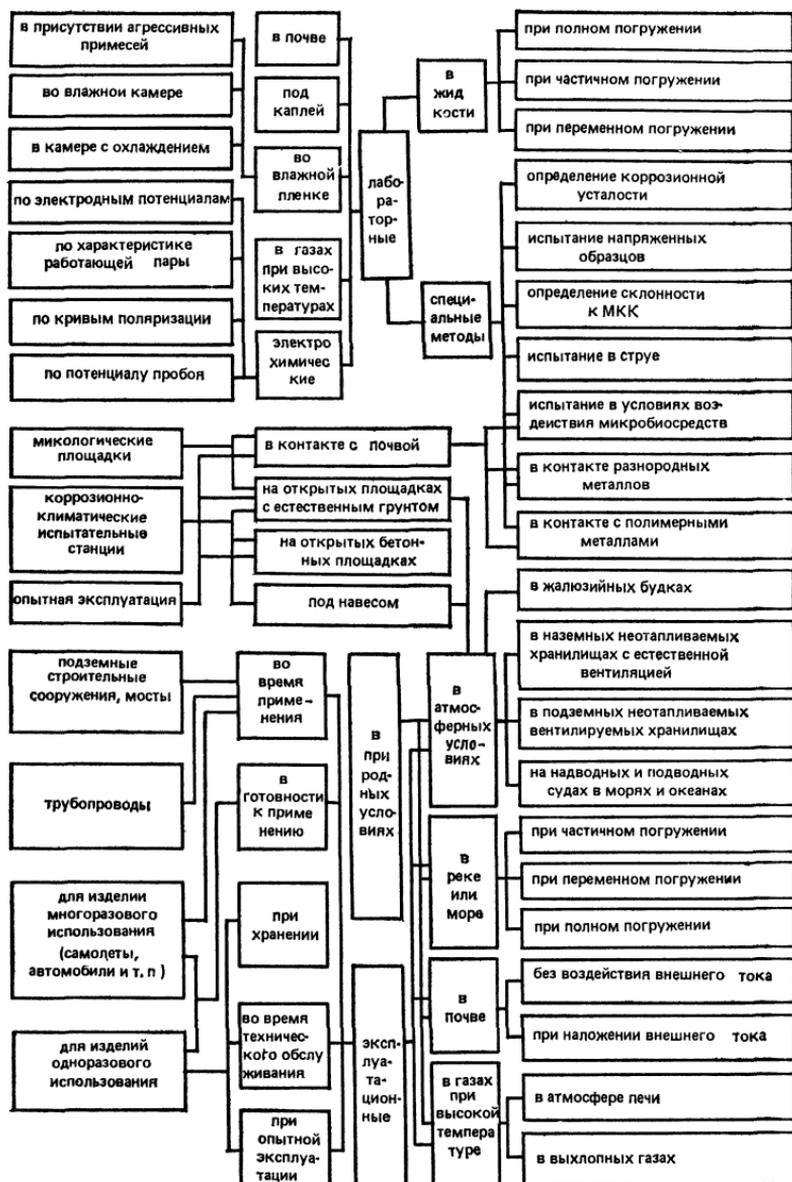


Рис. 1.2. Классификация коррозионных испытаний

При эксплуатации машин применяют визуальный метод, он позволяет установить изменение микрогеометрии поверхности металла и защитного покрытия, адгезию последнего (вздутия, растрескивание, отслаивание), вид коррозионного разрушения. Его используют для оценки сплошной коррозии и некоторых видов местной коррозии: пятнами, точечной и др. Местную коррозию оценивают по глубине поражений и занимаемой ими площади поверхности. Обычно для оценки коррозионного эффекта используют десятибалльную шкалу коррозионной стойкости.

Недостаток разработанных ранее шкал — расхождение в значениях коррозионных баллов. Разработана универсальная шкала оценки состояния металлоконструкций, по которой коррозионное состояние оценивают соответствующей группой стойкости (0—V) или в баллах (0—10). Элементы конструкции, не подвергающиеся коррозии в данных условиях эксплуатации, относят к нулевой группе (совершенно стойкие) и оценивают в 0 баллов. При интенсивном протекании коррозионных процессов разрушения металлов относят к пятой группе (совершенно нестойкие) и оценивают в 10 баллов.

О начальных стадиях общей коррозии блестящих металлических поверхностей можно судить по изменению коэффициента отражения света, измеряя величину фототока с помощью фотоэлектрических блескомеров ФБ-2, ФМ-58 и др.

Металлографические методы позволяют обнаруживать начальные стадии структурной коррозии. Их применение возможно в условиях эксплуатации металлоконструкций без отбора образцов (см. экспресс-методы).

Химические и электрохимические методы позволяют идентифицировать состав металла элементов конструкции и продуктов коррозии, определить кислотность среды, оценить качество покрытий, выявить анодные и катодные зоны в условиях неравномерной и местной коррозии металлов, гетерогенные включения в металле, выходящие на его поверхность, используя капельный способ с применением соответствующего раствора или наложением влажной индикаторной бумаги.

Методы механических испытаний состоят в сравнении механических свойств металла до и после коррозии. Они

включают испытания на растяжение, изгиб, ударную вязкость. В особых случаях определяют другие механические свойства металла (предел выносливости, текучести и др.).

Иногда баки, трубопроводы и т. п. испытывают на прочность воздухом и водой. При таких испытаниях фиксируют предельные значения давления рабочего тела (воздуха, жидкости), по которым рассчитывают усилия разрушения конструкции для сравнения со стандартными.

Испытания позволяют установить влияние условий эксплуатации и коррозионных процессов на прочностные и другие физико-механические характеристики элементов конструкции.

Известны следующие критерии оценки коррозионных эффектов:

очаговый показатель коррозии  $k_n$  — число коррозионных очагов, возникающих на единице металлической поверхности за определенный промежуток времени в данных условиях эксплуатации;

глубинный показатель коррозии  $k_p$  — характеризует среднюю или максимальную глубину коррозионного разрушения металла за определенное время эксплуатации изделий, например, мм/год; для измерения питтингов может быть использован индикатор повышенной чувствительности [2];

показатель склонности металла к коррозии  $k_c$  — срок эксплуатации (испытания) до начала коррозионного процесса, ч (сут). Начало коррозионного процесса определяют состоянием поверхности металла, при котором коррозионное поражение достигло 1 % площади;

показатель изменения массы металла  $k_r$  — уменьшение или увеличение массы металла во время эксплуатации (испытания) за счет потерь или роста продуктов коррозии, г/(м<sup>2</sup>·ч);

механический показатель коррозии, например прочностной, характеризующий изменение предела прочности металла за время эксплуатации, %;

электрический показатель коррозии, например токочувствительный, соответствующий скорости коррозионного процесса мА/см<sup>2</sup>, или показатель изменения электросопротивления поверхности металла за время эксплуатации, %.

Разнообразие факторов коррозионных процессов и механизмов их протекания требует индивидуального подхода к выбору метода коррозионных испытаний и оценки коррозионных эффектов.

Методы ускоренных испытаний должны учитывать условия эксплуатации, в частности, основные значимые факторы. Ускорения коррозионного процесса при этом нельзя достичь за счет изменения его механизма, например, введением более агрессивного компонента другой природы. Режим испытания необходимо подобрать таким образом, чтобы обеспечивалась высокая скорость коррозии в течение всего периода испытаний.

Ускорение процесса атмосферной коррозии может быть достигнуто созданием условий периодической конденсации влаги на поверхности изделий, повышением концентрации коррозионного компонента. Ускорение процесса микробиологической коррозии может быть достигнуто применением температурного (влажностного) режима, питательной среды и штаммов микроорганизмов, вызывающих при эксплуатации наиболее интенсивные разрушения.

Использование для ускорения коррозии повышенной температуры допустимо при учете других факторов. Фактор температуры влияет на время контакта электролита с металлом, при этом коррозионные эффекты могут быть низкими в области воздействия высоких температур (Средняя Азия). Поэтому применение температурного фактора с целью ускорения процесса коррозии возможно с учетом фактора увлажнения поверхности.

Результаты ускоренных испытаний могут быть использованы для прогнозирования реальных коррозионных процессов только в том случае, если есть адаптированные модели последних. Следует избегать методов прямой экстраполяции по коэффициентам жесткости.

Экспресс-методы исследования коррозионных процессов при эксплуатации и ремонте машин занимают особое место.

Своевременное обнаружение коррозии металлов, находящихся в контакте с агрессивной средой, в частности определение склонности металла к межкристаллитной коррозии (МКК) и выявление ее начальных стадий, имеет большое значение для безаварийной эксплуатации обо-  
ру-

дования, например, в химической промышленности. Перспективен экспресс-метод коррозионного испытания сталей типа 12Х18Н9Т на склонность к МКК кипячением в 65 %-ной азотной кислоте. Склонность к МКК оценивают химическим путем (фотоколориметрическим или спектрофотоколориметрическим анализом раствора). Если отношение перешедших в раствор ионов трехвалентного железа к ионам шестивалентного хрома составляет 1 : 4,5, сталь не склонна к МКК; если это отношение 1 : (4,5 ... 20) — склонна или имеет начальную стадию разрушения по механизму МКК, не определяемую визуально. Основное преимущество метода — возможность использования для анализа металлической стружки, взятой с поверхности конструкций вблизи ожидаемых зон разрушения металла.

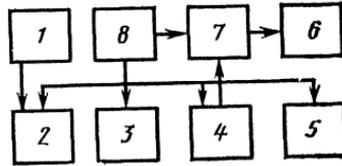
Разработан метод определения склонности и начальных стадий МКК металлографическим путем непосредственно на элементах металлических конструкций, находящихся в эксплуатации или изъятых из изделий при проведении технического обслуживания. Шлифы делают в продольном сечении. После шлифования, обезжиривания и травления поверхности определяют расположение границ зерен. Замкнутые границы зерен характеризуют склонность металла к МКК или ее начало.

Для выявления структуры металла на поверхности элементов конструкций, находящихся в эксплуатации, разработана специальная ячейка. Устройство выполнено в виде накладной шайбы под объектив микроскопа. Внутреннее пространство разделено тонкой стеклянной перегородкой, изолирующей объектив микроскопа от электролита и имеющей два штуцера для прокачивания электролита и уплотняющую прокладку, обеспечивающую плотное прилегание к поверхности испытуемого узла. Устройство позволяет наблюдать процесс во времени. Для ускорения процесса травления испытуемый узел подключают к положительному полюсу источника постоянного тока.

Поверхности коррозионно-стойких сталей полируют электронатирированием с предварительным нанесением на поверхность пленки раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ). При интенсивном образовании продуктов коррозии производят травление электронатирированием кислотным и щелочным раствором.

Рис. 1.3. Блок-схема устройства для определения влажности твердых поверхностей:

1 — датчик; 2 — генератор-датчик; 3 — УВЧ; 4 — смеситель; 5 — генератор опорный; 6 — индикатор; 7 — усилитель; 8 — блок питания



Для определения коррозионного состояния (диагностики) и своевременного выявления возможных коррозионных отказов находящиеся в эксплуатации машины периодически проверяют. В каждый момент времени состояние конструкции можно характеризовать коррозионным эффектом (КЭ), определяющим стойкость металлов и покрытий к воздействующим факторам. При этом необходимо знать, укладывается ли КЭ в пределы допустимых или выходит из них. Выход фактических значений КЭ за пределы допустимых значений — признак опасного коррозионного состояния.

Для дистанционных проверок возможно применение устройства с датчиком емкостного типа (рис. 1.3). Таким устройством осуществимы дистанционные замеры влажности поверхности металла и рН пленки влаги.

Дистанционное определение коррозионного состояния в перспективе дает возможность проводить ускоренные испытания с постановкой управляемого эксперимента и моделирования отдельных стадий процесса коррозии. Создание и внедрение устройств для автоматических измерений параметров коррозионных процессов позволит не только решить задачи контроля коррозии, но и шире внедрить методы защиты от коррозии воздействием на среду, автоматическое регулирование параметров электрохимической защиты, дозирование летучих ингибиторов коррозии и биоцидов и т. п.

К методам автоматического измерения параметров процессов коррозии и устройствам для их реализации предъявляют следующие требования:

обеспечение достоверных результатов измерений наиболее простым путем;

своевременность обнаружения опасного коррозионного состояния;

возможность строгого учета и контроля факторов, влияющих на воспроизводимость результатов измерений;

избирательность регистрации параметров отдельных видов коррозии, а в отдельных случаях возможность получения интегральных оценок коррозионных эффектов; минимальное влияние измерительной аппаратуры на ход коррозионного процесса; возможность автоматизации сбора и обработки информации. Рекомендуемые методы коррозионных испытаний и показатели оценки различных видов коррозии даны в прил. 3, 4.

### 1.5. Методы защиты от коррозии

Защита от коррозии представляет комплекс мероприятий, направленных на предотвращение и ингибирование коррозионных процессов, сохранение и поддержание работоспособности узлов и агрегатов машин, оборудования и сооружений в требуемый период эксплуатации.

Методы защиты металлоконструкций от коррозии основаны на целенаправленном воздействии, приводящем к полному или частичному снижению активности факторов, способствующих развитию коррозионных процессов. Методы защиты от коррозии можно условно разделить на методы воздействия на металл и методы воздействия на среду, а также комбинированные методы. Классификация методов представлена на рис. 1.4.

Среди первых наибольшее распространение получили методы нанесения покрытий постоянного действия и специальной электрохимической и химической обработки поверхностей металлов, из второй группы — методы полной или частичной герметизации с использованием поглоателей влаги (статическая осушка воздуха, очистка окружающей атмосферы от загрязнений, поддержание оптимальных температурных режимов).

При отсутствии желаемого эффекта от отдельного применения методов воздействия на металл и среду прибегают к комбинированным методам, основанным на комплексном воздействии на металл с помощью защитных покрытий и окружающей среду.

Из краткой характеристики методов защиты металлов от коррозии видно, что защитные покрытия весьма распространены и заслуживают более подробного рассмотрения. Покрытия металлов классифицируют по назна-

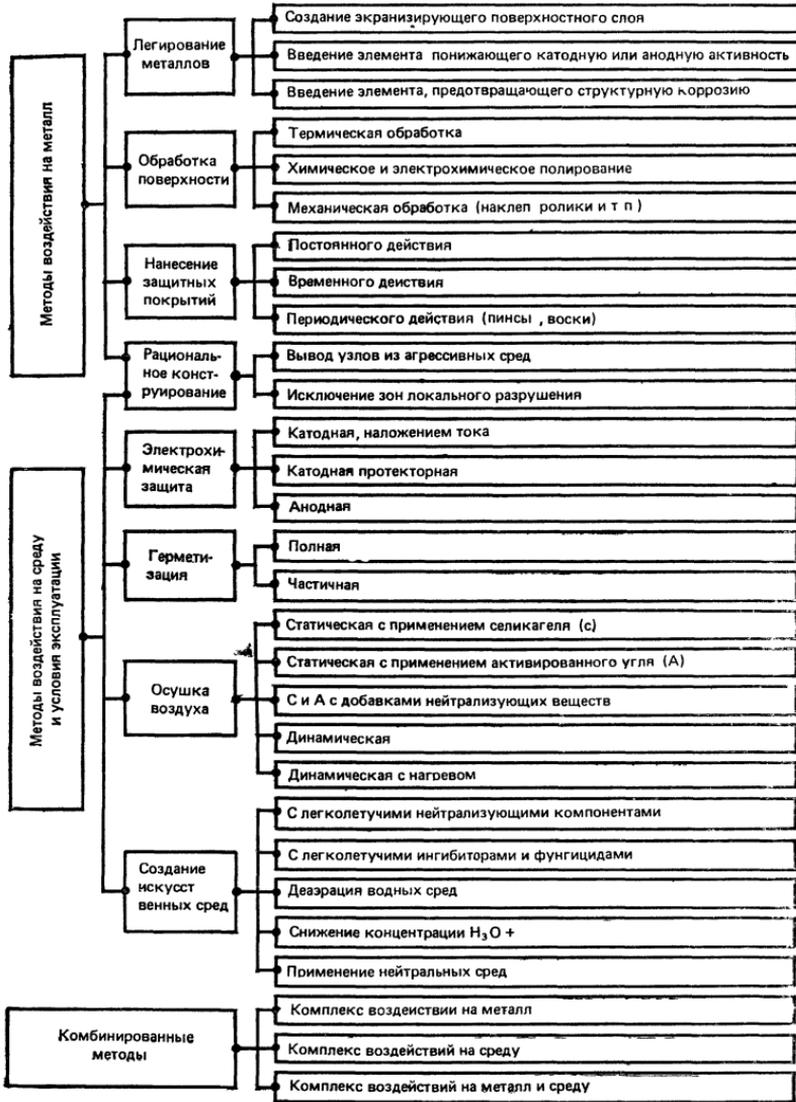


Рис. 1.4. Классификация методов защиты от коррозии

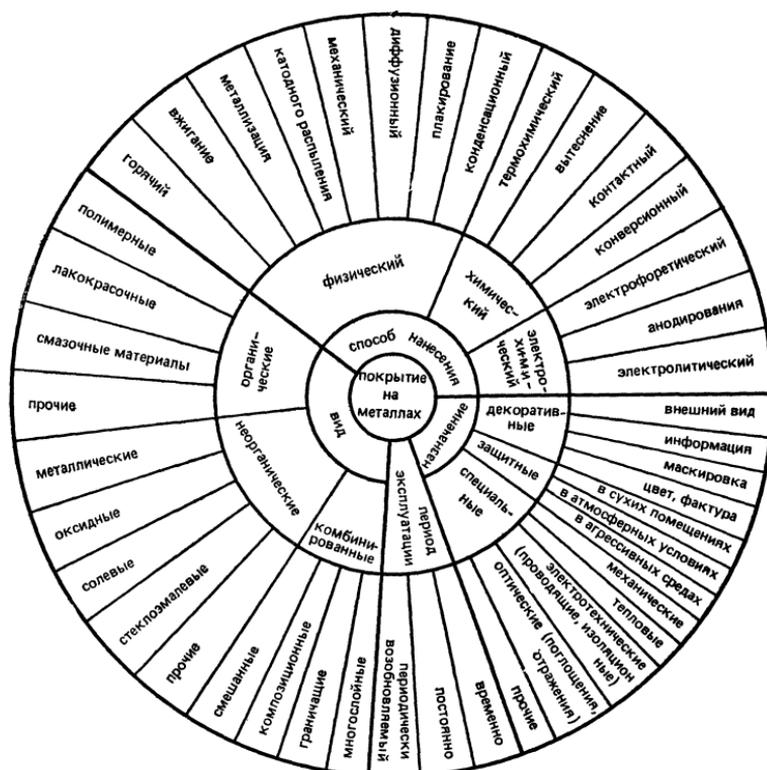


Рис. 1.5. Классификация защитных покрытий на металлах

чению, виду, методу нанесения и времени эксплуатации (рис. 1.5).

По назначению покрытия подразделяют на защитные, декоративные и специальные. Назначение и существо защитных покрытий вытекает из самого названия — защищать поверхности металлов от агрессивного действия окружающей среды в реальных условиях эксплуатации машин, оборудования и сооружений. Декоративные покрытия применяют с целью придания изделию соответствующего внешнего вида, цвета, маскировочных или информационных свойств.

Специальные покрытия обеспечивают физико-механические и другие эксплуатационные свойства поверхно-

стей (твердость, износоустойчивость, термостойкость, электропроводность, оптические свойства и т. п.).

Как правило, покрытия выполняют одновременно несколько функций и поэтому деление их носит условный характер. Так, декоративные покрытия одновременно выполняют и защитные функции, а специальные покрытия почти всегда обладают определенными защитными и декоративными свойствами.

По виду (исходя из физико-механических свойств и природы) покрытия делят на неорганические, органические и комбинированные.

К неорганическим покрытиям относят металлические и неметаллические покрытия (конверсионные, стеклоэмалевые и др.). Металлопокрытия по объему применения в эксплуатации несколько уступают лакокрасочным покрытиям (ЛКП). Благодаря развитию электрохимии созданы металлические покрытия, обеспечивающие высокоэффективную долговременную защиту конструкций машин от коррозии. Наиболее часто используют цинковые, кадмиевые, никелевые, медные, хромовые, оловянные, серебряные покрытия, а также покрытия сплавами (олово-свинец, олово-висмут, цинк-медь, цинк-никель и др.). Из неметаллических в технике нашли применение конверсионные покрытия (фосфатные, оксидные, оксидифосфатные, хроматные). Основные физико-химические свойства покрытий и их стойкость в различных условиях приведены в табл. 1.2.

К группе органических покрытий относят все разновидности ЛКП. Толщина их может изменяться от десятков до сотен микрометров в зависимости от назначения. ЛКП — наиболее распространенные и достаточно эффективные покрытия, используемые для защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии. Они применяются как защитно-декоративные и особенно эффективны в качестве внешнего слоя в комбинированных покрытиях. ЛКП представляет твердую пленку органических веществ, нанесенную на поверхность металла напылением эмульсии (суспензии) с последующим высушиванием. Основными компонентами ЛКП являются пленкообразующие вещества, пигменты и наполнители.

Достоинство ЛКП — приемлемость их для защиты любых конструкций независимо от размеров и материала ос-

Таблица 1.2

## Основные характеристики покрытий

Материал или вид покрытия	Электрохимический потенциал, В	Температура плавления, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, Н/см <sup>2</sup>	Удельное электросопротивление, 10 <sup>-8</sup> Ом/см <sup>2</sup>
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	—	250—400	—	4000—8000	—

Материал или вид покрытия	Условия эксплуатации								
	Сухой воздух	Увлажнение поверхности	Кислые пленки влаги	Щелочные пленки влаги	Пары азотной кислоты	Растворы азотной кислоты	Пары аминов	Амины	Мицелий грибов
Цинк	+	СЛ	—	—	СЛ	—	СЛ	—	+
Хром	++	+	+	+	СЛ	+	+	+	СЛ
Кадмий	++	+	—	—	+	—	+	—	+
Никель	++	+	+	+	—	+	—	+	СЛ
Олово	++	+	+	—	—	—	—	—	СЛ
Медь	++	—	—	—	—	—	—	—	+
Серебро	++	+	+	+	+	—	+	—	+
Золото	++	+	+	+	+	+	+	+	+
Фосфат	++	+	+	+	—	—	—	—	СЛ
Оксид	++	+	+	—	—	—	—	—	СЛ
Хромат	++	+	—	—	—	—	—	—	+
Эмаль	++	+	+	—	—	—	—	—	+
Силикат	+	+	+	+	+	—	+	—	+

Примечание (+) — стойкие, (—) — нестойкие, СЛ — слабостойкие

новы; возможность механизации и автоматизации процесса нанесения; восстанавливаемость в эксплуатации; малый расход материала на единицу площади и низкая стоимость по сравнению с другими видами защитных покрытий

Защитные свойства ЛКП зависят от сплошности и плотности пленки, изолирующей поверхность металла от окружающей среды, а также характера взаимодействия ЛКП с поверхностью металла.

Для защиты металла от коррозии в сильно агрессивных средах применяют многослойные ЛКП, которые рассмотрены в разделе комбинированных покрытий (т. 2) Защитные свойства ЛКП могут быть усилены введением в их состав компонентов, обладающих ингибиторными и фунгицидными свойствами.

ЛКП — разновидность более общей группы полимерных покрытий, которые имеют комплексный механизм защиты (адгезионный, электрохимический, биоцидный в различных комбинациях). Такие покрытия характеризуются большой плотностью, отсутствием пор и капилляров, химической стойкостью, достигаемой за счет подбора соответствующего полимерного материала (например, фторопласта), долговечностью (замедленный процесс старения), возможностью получения толщин покрытия до нескольких миллиметров, технологичностью процесса нанесения покрытия.

По периоду эксплуатации покрытия бывают постоянными, временными и периодически возобновляемыми.

Первые обычно наносят при изготовлении деталей машин. Временные покрытия применяют для защиты деталей при межоперационном хранении и на стадии производства и ремонта. Восстановление покрытий возможно в период ремонтно-технического обслуживания. Такие покрытия относят к периодически возобновляемым

По методу нанесения защитные покрытия делят на физические, электрохимические и химические.

К физическим относят покрытия, полученные методами конденсации, плакирования, диффузии, механическими, катодного распыления, металлизации, вжигания, горячей обработки. В производстве металлоконструкций их используют ограниченно (за исключением методов плакирования и механического). Например, нанесение поли-

мерных покрытий осуществляют напылением порошков в вакууме при нагреве деталей в тлеющем разряде, или в электрическом поле с механическим перемешиванием порошка, или полимеризацией тетрафторэтилена под действием ультрафиолетового облучения в присутствии закиси азота.

К электрохимическим относят покрытия электролитические на катоде, анодного оксидирования (анодирования). Они получили широкое распространение, хотя имеют существенные недостатки из-за несовершенства используемых растворов. Самый крупный недостаток катодного восстановления — неравномерность покрытия по поверхности деталей сложной конфигурации.

Химические методы нанесения покрытий лишены этого недостатка, однако по производительности уступают электрохимическим. Сведения о применяемой в производстве технологии и перспективных методах осаждения электрохимических и химических покрытий приведены в справочниках [1, 4, 7].

## Список литературы

1. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник в 2 т./Под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985, т. 1. 240 с.
2. Герасименко А. А. Измерительный индикатор//Защита металлов. 1971. Т. 7. № 5. С. 626—628
3. Герасименко А. А., Ефимов В. А. Исследование значимости факторов атмосферной коррозии//Защита металлов. 1979, т. 15, № 5. С. 592—598
4. Герасименко А. А., Микитюк В. И. Определение параметров электрохимических процессов осаждения покрытий. М.: Metallургия, 1980. 110 с.
5. Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980. 224 с.
6. Колотыркин Я. М. Защита от коррозии//Агитатор. 1980. № 10. С. 9—11.
7. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. 296 с.
8. Михайловский Ю. Н. Коррозия металлов в атмосферных условиях//Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1974, т. 3. С. 153—205
9. Новые методы исследования коррозии металлов/Под ред. И. Л. Розенфельда М.: Наука, 1973. 210 с.
10. Теория прогнозирования и принятия решений/Под ред. С. А. Саркисяна. М.: Высшая школа, 1977. 350 с.

Глава 2

Процессы старения

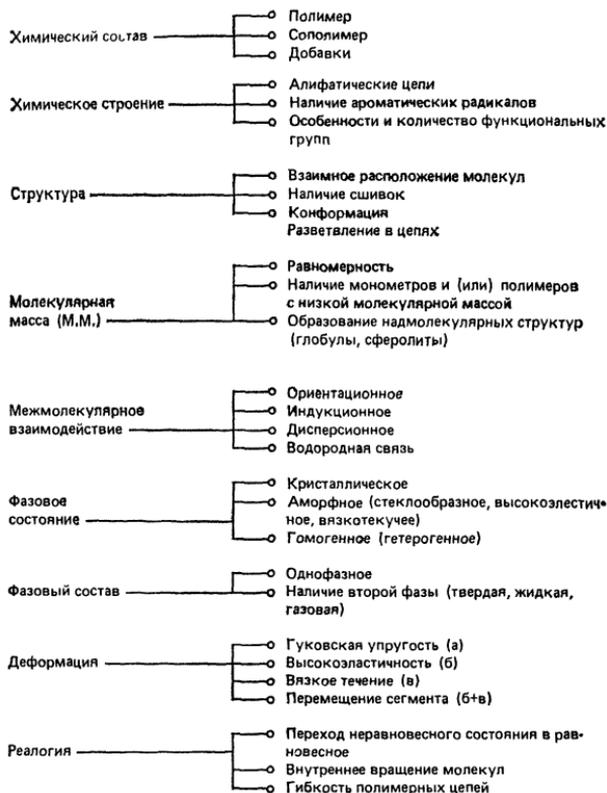
2.1. Старение. Основные понятия и терминология.  
Влияющие факторы

Старение — совокупность физических и химических процессов, протекающих в полимерном материале, приводящих к изменению его состава и структуры под действием влияющих факторов.

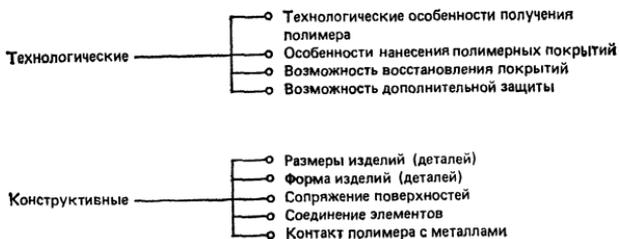
Термины и определения приведены в ГОСТ 9.710—84.



Рис. 2.1. Внешние эксплуатационные факторы



**Рис. 2.2. Факторы состояния полимера**



**Рис. 2.3. Технологические и конструктивные факторы**

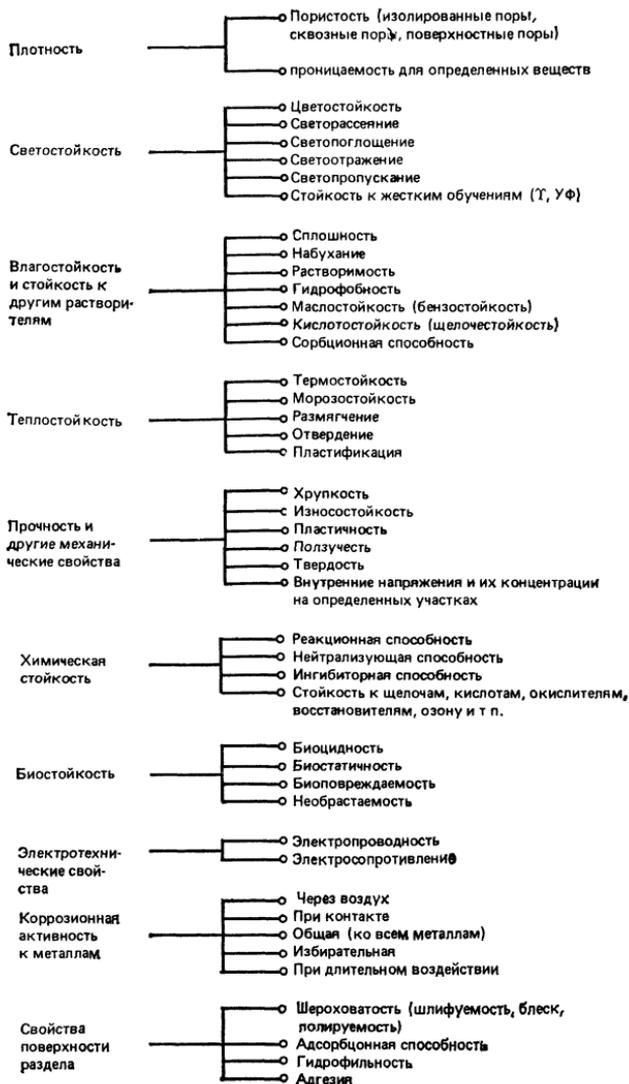


Рис. 2.4. Факторы свойств полимера

Объекты исследования старения — полимеры, полимерные материалы и покрытия, изделия из них, детали машин, оборудование, сооружений.

Полимеры — высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых или чередующихся группировок, соединенных химическими связями.

Полимерные материалы состоят из полимеров и добавок и характеризуются совокупностью свойств. Полимерные покрытия — пленки из полимерных материалов на поверхностях изделий. Полимерные изделия — изделия из полимерных материалов (детали, узлы), имеющие определенную форму и способные выполнять необходимые эксплуатационные функции.

Совокупность факторов, действующих на полимерные материалы и покрытия объекта, в процессе производства, хранения и эксплуатации определяет условия старения.

Факторы, влияющие на стабильность полимеров, как и при исследовании процессов коррозии, можно условно разделить на внешние (рис. 2.1), эксплуатационные (связанные с влиянием среды и нагрузок) и внутренние (рис. 2.2) или факторы состояния полимеров (определяемые химическим составом, строением, особенностями структуры и фазовым состоянием, молекулярной массой, силами межмолекулярного взаимодействия, деформационными, реологическими и другими свойствами), а также конструктивно-технологическими факторами (характеризующими особенности конструктивного и технологического изготовления изделий) (рис. 2.3).

Кроме этого, следует учитывать свойства полимера (плотность, свето-, влаго-, тепло-, биохимическую стойкость, прочность), определяющие стойкость его к факторам среды. Ниже приведена классификация факторов по указанным группам (рис. 2.4).

## **2.2. Классификация процессов, протекающих при старении полимеров**

Старение полимерных материалов — сложное явление, сопровождающееся рядом процессов, которые в зависимости от условий эксплуатации конструкций техники и сооружений и воздействующих факторов среды могут

оказывать решающее влияние на прочностные и другие характеристики деталей.

Деструкция — процесс, протекающий с разрывом химических связей в основной цепи макромолекул и приводящий к уменьшению молекулярной массы. Это основной процесс старения, он сопровождается реакцией распада макромолекул, происходящей с разрывом основных цепей макромолекул — деполимеризации, последовательного отщепления молекул мономера от концов макромолекул.

Структурирование — процесс образования новых связей между макромолекулами и свободными радикалами, тоже сопровождается изменением структуры и молекулярной массы полимеров.

Сшивание — образование поперечных химических связей между макромолекулами; полимераналогичная реакция — превращение группы атомов макромолекулы при сохранении исходной степени полимеризации; изменение надмолекулярной структуры — перестройка физической структуры, характеризуемая различными видами взаимного упорядочения макромолекул.

Кристаллизация — фазовый переход I рода, приводящий к пространственному упорядочению макромолекул в полимере.

Полиморфное превращение — фазовый переход I рода одной кристаллической модификации макромолекул полимерного материала в другую.

Аморфизация — фазовый переход I рода, приводящий к пространственному разупорядочению макромолекул в полимере. В обобщенном виде эти процессы можно рассматривать как релаксационное явление в полимерах, т. е. изменение физического состояния объектов старения во времени, обусловленное установлением термодинамического равновесия [11, 13].

Сопутствуют старению полимеров процессы сорбции (поглощение вещества полимером) или десорбции (удаление вещества из полимера).

Различают адсорбцию (поверхностная сорбция) и абсорбцию (объемная сорбция). При старении полимеров возможны процессы пластификации или стеклования. Пластификация (повышение эластичности или пластичности полимеров) при образовании или миграции веществ

(пластификаторов) в результате старения. Чаще этот способ применяют для искусственного изменения упомянутых свойств путем введения добавок-пластификаторов. Стеклование — переход полимера из высокоэластичного или вязкотекучего в стеклообразное состояние. Оба процесса связаны с изменением структуры полимеров. Пластификация может сопровождаться набуханием — процессом распределения растворителя между макромолекулами полимера, а затем и растворением — процессом распределения молекул полимера в среде растворителя.

При наличии внешних или внутренних напряжений в полимере происходит ориентация, т. е. перестройка структурных элементов, приводящая к преимущественному расположению осей макромолекул в направлении действующих сил. Многократные циклические нагружения приводят к изменению свойств полимера — явлению, называемому усталостью. Нарастание деформации во времени под действием постоянного напряжения может привести к явлению ползучести. При недостаточности пластичности (упругости) происходит нарушение сплошности полимера в массе или на поверхности, в обоих случаях наблюдается процесс образования трещин. Конечным результатом может быть разрушение объекта старения, т. е. потеря целостности под действием механического напряжения.

Продолжительность эксплуатации объекта от момента нагружения до его разрушения под воздействием термофлуктуационного распада, активированного механическим напряжением, называют механической долговечностью [2, 14].

По характеру протекания процесса различают три типа старения:

равномерное, протекающее с одинаковой скоростью во всем объеме материала;

неравномерное, протекающее с различной скоростью в различных участках материала;

избирательное, характерное для многокомпонентных полимерных материалов, где изменения компонентов происходят с различными скоростями.

С учетом влияния среды и эксплуатационных факторов старение подразделяют на следующие виды: при воздействии механических нагрузок; радиационное; термиче-

ское, вызванное действием повышенной температуры; световое, в результате воздействия света (ультрафиолетовой и видимой части спектра); химическое, под действием химических реагентов; окислительное, под действием кислорода и других окислителей (частный вид химического старения); биологическое, в результате воздействия микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности; электрическое; абляция (при воздействии потоков газа, твердых частиц и высокой температуры); старение в космосе, в водной и влажной среде, при контакте с живыми организмами (животными и человеком); в почве и грунте; в искусственных условиях, имитирующих естественные, с целью моделирования или ускорения процессов старения; многофакторные. Классификация процессов старения приведена на рис. 2.5.

Старение полимеров при эксплуатации изделий и сооружений происходит в основном за счет процессов деструкции макромолекулярных цепей, в результате чего образуется значительное число низкомолекулярных фракций, снижается средняя молекулярная масса и расширяется спектр молекулярно-массового распределения. Процесс деструкции можно условно разделить на две группы: беспорядочная деструкция и цепная деструкция.

Беспорядочная деструкция в результате влияния факторов среды и вследствие концентрации энергии на определенной связи, например C—H, происходит по случайному закону единичными актами разрыва макромолекул, осколки которых существуют как устойчивые молекулы. Химическая деструкция (гидролиз, ацидолиз, аминолиз гетерогенных полимеров) протекает по этому механизму. Глубина деструкции зависит от количества низкомолекулярных реагентов и времени воздействия.

Деструкция может остановиться на любой стадии при снижении температуры, удалении реагента и т. д., либо может быть доведена до предела, т. е. образования устойчивых молекул. Конечными продуктами при кислотной и температурной деструкции клетчатки, целлюлозы и крахмала, например, являются моносахара.

Аналогично протекает деструкция полиамидов под действием щелочей и полимеров с двойными связями — C = C — под воздействием озона.

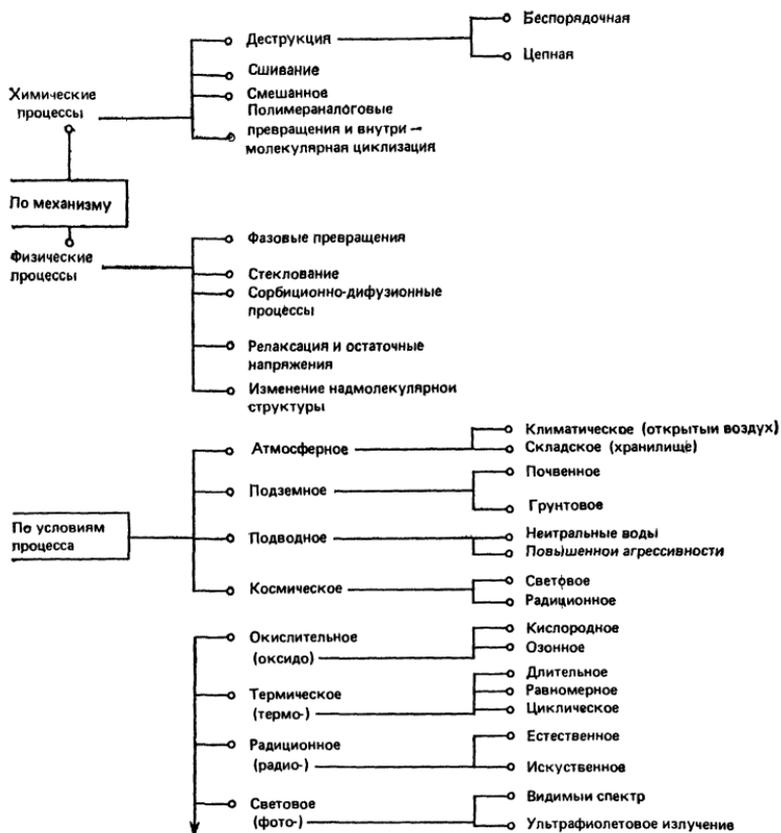
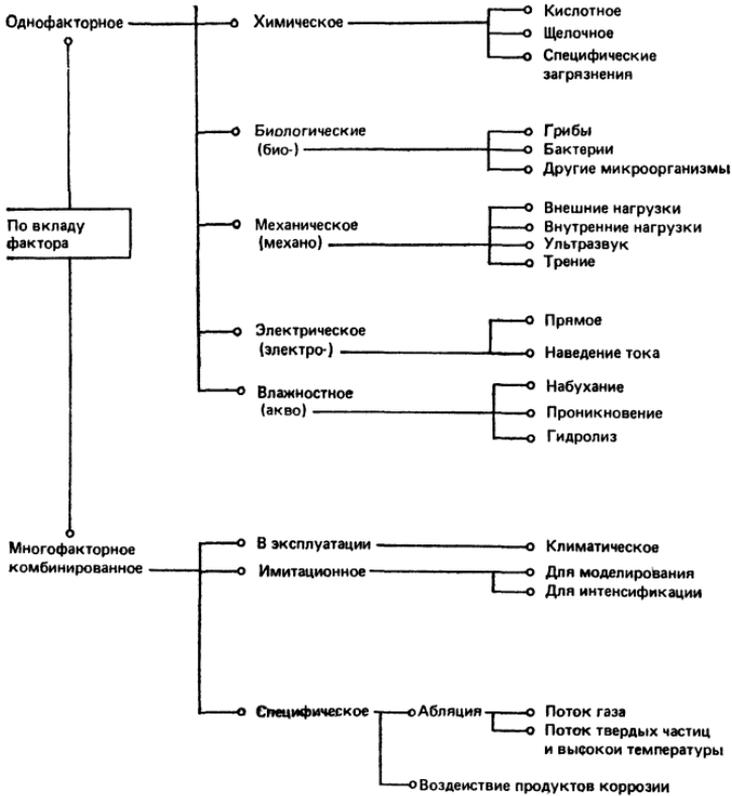


Рис. 2.5. Классификация процессов старения

Цепная деструкция в результате влияния факторов среды включает несколько актов распада цепей. Она может проходить по радикальному и ионному механизму. Стимулирующие факторы процесса — тепло, свет, излучение высоких энергий. Примером может быть деструкция полиметилметакрилата при нагреве.

Наибольший объем занимают процессы атмосферного старения полимеров в результате влияния таких факторов, как свет, воздух, влага, температура и др. Значительный вклад в эффект повреждаемости вносит фактор света. В частях V и VI справочника механизм процесса фотооста-



рения и многофакторного старения рассмотрен достаточно полно.

При изучении процесса атмосферного старения необходимо учитывать климатические и эксплуатационные факторы (колебание температуры, влажности, светового потока, содержание озона, ограничение обмена воздуха, изолированные пространства и т. п.). Учет этих факторов, а главное, оценка их значимости и количественного вклада в процесс старения представляет определенную трудность. Правильность проведения этого этапа исследования будет в дальнейшем влиять на результаты оценки эффектов повреждаемости, выбор и оптимизацию методов защиты [7].

Принципиально исследования значимости факторов для учета их в моделях процесса старения полимеров, а также для оценки повреждаемости аналогичны исследованиям

по проблеме коррозии. Однако проведение эксперимента специфично. Особенное значение имеют при этом правильно налаженные испытания в природных условиях. Должна быть также тщательно разработана методология исследований, проводимых в реальных условиях эксплуатации конкретных конструкций с системным сбором и обобщением соответствующей информации о процессах старения полимеров в узлах и агрегатах и возникающих эффектах повреждаемости. Лабораторные исследования целесообразны для предварительной оценки характера старения перспективных материалов, а ускоренные испытания для сравнения кинетики процесса по математическим моделям, рекомендуемым в условиях эксплуатации.

### **2.3. Общая характеристика проблемы старения**

Старение полимеров — проблема, возникшая с появлением и применением этих материалов в технике. Номенклатура и объем использования их в конструкциях машин, оборудования и сооружений продолжают расти. Как показал опыт эксплуатации, на полимерные материалы оказывают влияние факторы среды, инициируя процессы деструкции и структурирования молекулярных цепей.

Процессы деструкции, приводящие к распаду молекулярных цепей и образованию продуктов со значительно пониженной молекулярной массой или низкомолекулярных веществ, протекают в полимерах под воздействием тепла, света, излучений высоких энергий, кислорода, озона, механических напряжений.

Процессы деструкции могут быть использованы в исследовательско-аналитических целях, если протекают до образования мономеров, характеризуемых определенной молекулярной массой. Таким путем определяется состав и строение полимера. Деструкция при воздействии известных факторов (температура, давление, кислород воздуха) используется для производственно-технологических целей при пластификации полимеров, при получении блок-сополимеров и привитых сополимеров из смесей нескольких полимеров или полимеров с мономерами. В условиях эксплуатации и хранения техники деструкция — процесс нежелательный, ухудшающий физико-механические свойства полимеров. Деструкция приводит

к резкому снижению прочностных свойств полимера и появлению текучести при низких температурах.

При воздействии перечисленных факторов могут также протекать процессы укрупнения макромолекул за счет глубокого сшивания молекулярных цепей. Эти процессы приводят к появлению хрупкости, жесткости, растрескивания полимерных материалов и покрытий.

Старение полимеров происходит в результате протекания перечисленных процессов, когда исходная молекулярная структура изменяется до гетерогенной, т. е. наряду с полимерными цепями определенной массы и структуры появляются более крупные молекулы, состоящие из беспорядочно сшитых обрывков цепей, а также полимеры с низкой молекулярной массой и мономеры.

Таким образом, старение полимеров ведет к ухудшению механических свойств и снижению работоспособности деталей машин, оборудования и сооружений, необратимым эффектам повреждения конструкций, вызывающим отказы.

Сложность проблемы старения состоит в том, что химическая природа полимеров различна, поэтому и механизмы процессов деструкции и структурирования молекулярных цепей не идентичны. Различие в природе и химических свойствах мономерных звеньев полимерных материалов настолько велико, что влияние факторов среды становится неоднозначным. Незначительное изменение в структуре, появление новой функциональной группы или ингредиента может резко изменить стабильность полимера. Такие же колебания стабильности полимеров возможны при изменении факторов среды (температуры, влажности, загрязнения поверхности и т. п.).

Если набор и сочетание факторов определяют характерные особенности (механизм) процесса, то от количественных выражений их зависит кинетика (интенсивность) процесса.

Сложность проблемы старения заключается и в том, что практически отсутствуют методы исследования этого явления в комплексе при учете нескольких наиболее значимых факторов из приведенных выше и критерии оценки эффектов повреждения, вызываемых процессами деструкции и структурирования в условиях эксплуатации машин, оборудования и сооружений.

Следует учитывать, что полимеры в конструкциях изделий используют совместно с металлами как в качестве пластмассовых деталей машин, так и в качестве покрытий [1, 4]. Продукты деструкции полимеров обычно стимулируют процессы коррозии и биоповреждений, которые в свою очередь могут интенсифицировать старение полимеров.

В реальных условиях эксплуатации или хранения изделий действуют одновременно много факторов, что значительно усложняет изучение явления старения полимерных материалов и разработку методов их защиты.

#### **2.4. Методы исследования старения полимерных материалов**

Цель исследования старения полимерных материалов и ЛКП — определение их стойкости против процессов старения и достаточности мер защиты.

В задачи исследования входит:

определение значимых факторов, оказывающих наибольшее влияние на процессы старения полимерных материалов и ЛКП в данных условиях эксплуатации;

выявление механизма (особенностей) изменения свойств материалов и характеристик изделий в результате старения для определения возможности моделирования процесса;

оценка эффективности средств и систем стабилизации полимеров и методов защиты их от старения;

диагностика состояния узлов, включающих полимерные материалы и ЛКП, на определенных стадиях эксплуатации техники;

прогнозирование сроков эксплуатации изделий с учетом количественных характеристик состояния полимеров, входящих в узлы конструкций;

решение теоретических вопросов старения полимерных материалов и совершенствование методологии исследований;

изыскание новых эффективных стабилизаторов старения, комплексного действия и разработка методов комбинированной и комплексной защиты конструкций техники от коррозии, старения и биоповреждений.

Методы исследования старения можно разделить на две группы: испытания в искусственных и в естественных условиях. Первые составляют группу лабораторных испытаний и проводятся преимущественно на образцах материалов и покрытий; вторые объединяют подгруппы: испытания в природных условиях и эксплуатационные испытания, которые проводятся на образцах, узлах и изделиях.

Лабораторные испытания подразделяют на имитационные, позволяющие получить модели, подобные эксплуатирующимся объектам с учетом выбранных значимых факторов, и ускоренные, позволяющие проводить испытания в более жестких условиях и получить менее точные модели, но в более короткий период времени.

Испытания в природных условиях объединяют испытания на климатических станциях, испытания с использованием гелиоустановок, комбинированные и комплексные. Эксплуатационные испытания могут подразделяться на испытания при опытной эксплуатации (специально выделенные объекты) и испытания, проводимые непосредственно во время эксплуатации объектов, при этом их разделяют на динамические, статические и переменные.

Все перечисленные группы подразделяют на виды испытаний с учетом характера их проведения и ожидаемых результатов (рис. 2.6).

Лабораторные испытания имеют следующие цели:

определение стойкости полимеров к влиянию искусственно создаваемых факторов по отдельности или при их совместном воздействии, в том числе при имитации влияния климатических факторов;

установление характера влияния компонентного состава полимеров, технологических, конструктивных и других особенностей на стойкость к старению;

выявление сравнительной стойкости к старению различных полимеров и модификаторов при идентичных условиях испытаний;

определение ориентировочного срока службы данного полимера в конкретных условиях испытания;

достижение перечисленного в сжатые сроки (при ужесточении факторов).

Могут быть поставлены и более узкие цели:

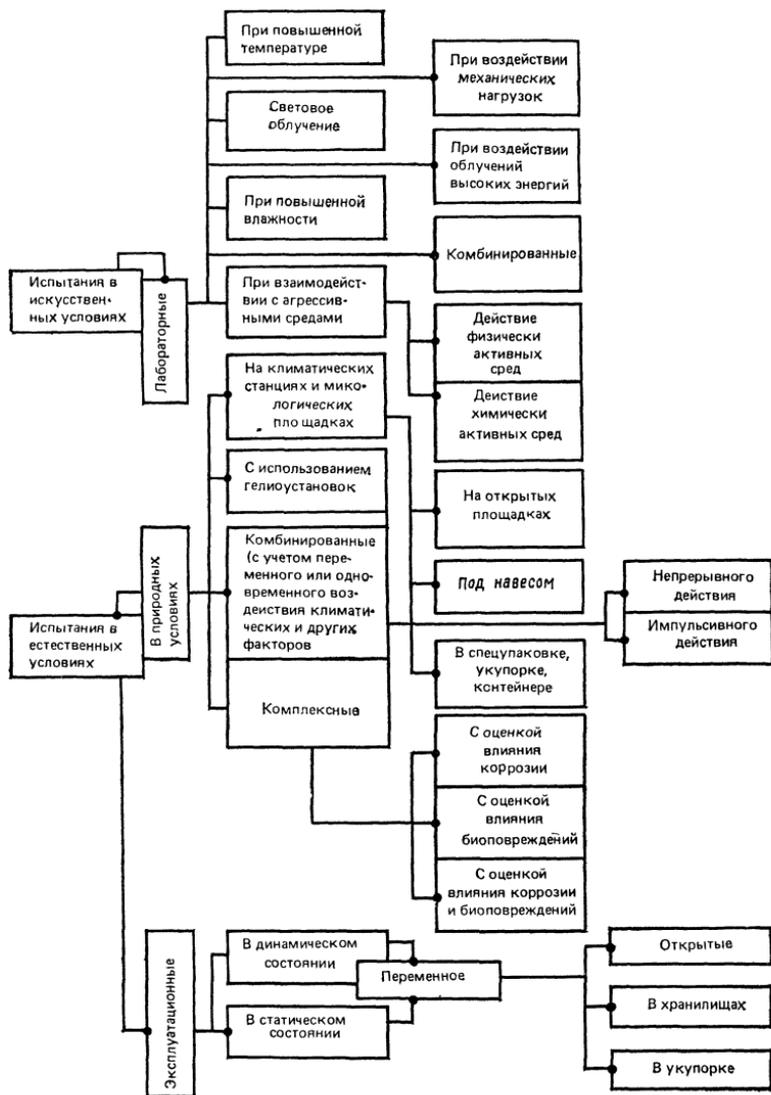


Рис. 2.6. Классификация испытаний процессов старения

определение теплостойкости, светостойкости, влагостойкости, климатической стойкости;

определение роли масштабного фактора и др.

В качестве методов исследования процесса старения рекомендуется использовать:

а) гравиметрический метод (по изменению массы образца);

б) метод балльной оценки (по изменению внешнего вида, площади и глубины разрушения полимера);

в) определение проницаемости  $P$  (по исследованию коэффициентов диффузии  $D$  и растворимости  $S$ );

г) метод механических испытаний (по изменению прочностных и деформационных характеристик);

д) методы изменения физико-химических свойств полимеров: спектральный; радиоактивных изотопов; электропроводности; диэлектрической проницаемости; измерения микротвердости;

е) методы регистрации движущихся границ вещества в полимере: автордиографический; оптический; люминесцентного анализа; кислотно-основных индикаторов химического анализа;

ж) определение адгезии покрытий.

При проведении климатических испытаний учитываются интегральные показатели температуры, влажности, светового потока за цикл испытаний.

Комбинированные методы выполняются с учетом попеременного или одновременного воздействия набора климатических и других факторов.

Наибольшее значение имеют комплексные испытания, так как они позволяют объединить реально протекающие процессы, например, коррозии и старения, биоповреждений и старения, а также перечисленные совместно. Однако методология их проведения достаточно сложна и требует предварительного анализа и обоснования.

При проведении испытаний целесообразно использовать основные показатели процессов старения и критерии оценки стойкости полимерных материалов.

Характерный показатель процесса старения — показатель свойства полимерного материала, по изменению величины которого контролируют процесс.

Скорость старения — основной количественный показатель процесса, выражающий изменение характерного показателя старения в единицу времени.

Коэффициент старения — безразмерная величина, определяемая относительным изменением показателя старения полимера в фиксируемый интервал времени.

Основной критерий, характеризующий способность объектов сохранять свойства в определенных (заданных или требуемых) пределах в условиях воздействия факторов старения, — стойкость к старению.

Кроме этого, важнейшими критериями стойкости полимеров к старению являются эксплуатационная пригодность и срок сохранения свойств. Эксплуатационная пригодность — состояние, при котором полимерный материал обеспечивает работоспособность изделия, а показатели соответствуют значениям, установленным в технической документации [3, 16].

Срок сохранения свойств — продолжительность хранения и эксплуатации объекта в условиях, установленных технической документацией, до нарушения эксплуатационной пригодности.

Кроме этого, различают следующие виды (качественные и количественные показатели) стойкости к старению: климатическая (термическая, радиационная) стойкость, свето-, морозо-, влаго-, водостойкость и т. д. (в соответствии с классификацией процессов старения по факторам среды). Они характеризуют стойкость объектов старения к соответствующему виду старения (климатическому, термическому и т. п.).

Оценку стойкости полимерных материалов к старению осуществляют качественно или количественно.

Качественная оценка проводится по балльной системе. Известны системы от трехбалльной (по изменению массы и механических показателей) до десятибалльной (по срокам службы полимерных материалов и покрытий).

Количественная оценка проводится по изменению основных показателей процессов старения в соответствующих единицах измерения при использовании определенных методов исследования.

## **2.5. Методы и средства защиты от старения**

Методы защиты полимерных материалов от старения в общем случае разделяют на методы активной защиты (направлены на ослабление воздействующих факторов),

пассивной защиты (направлены на повышение стабильности полимера, например, ввод добавок) и комбинированные.

Методы активной защиты от старения аналогичны методам активной защиты от коррозии.

Методы стабилизации, использующие способы повышения стойкости полимеров к старению, специфичны. Основу их применения составляют стабилизаторы — вещества, которые, будучи введенными в полимер, повышают его стойкость к старению [5, 8, 15].

Стабилизаторы замедляют определенный вид старения: термостабилизаторы — вещества, повышающие стойкость объекта старения к термическому старению; акцепторы свободных радикалов — стабилизаторы, образующие с упомянутыми стабильные продукты, комплексы или малоактивные радикалы; акцепторы продуктов — стабилизаторы, дезактивирующие каталитически активные продукты старения; светостабилизаторы — вещества, повышающие светостойкость объектов старения; антиоксиданты — стабилизаторы, повышающие стойкость полимера к окислительному старению; антиозонанты — стабилизаторы, повышающие стойкость к озонному старению; антипирены — вещества, понижающие горючесть объекта старения; антирады — то же, в отношении радиационного старения; противоутомители — стабилизаторы процесса старения при механическом воздействии.

Кроме этого, известны и рекомендованы к применению ингибиторы коррозии и биоциды, обладающие свойствами стабилизаторов старения. При введении нескольких упомянутых веществ возможны три варианта их действия: независимое (суммарное) синергизм и антагонизм. Первый не требует разъяснения. Второй имеет большую эффективность при совместном использовании веществ, чем эффективность каждого, в отдельности взятого в концентрации, равной суммарной концентрации смеси. Третий ослабляет эффект действия как суммы, так и одного из введенных веществ в результате действия других.

Целесообразно применение защитных покрытий, которые более стойки к воздействующим факторам старения, чем защищаемый ими полимер.

Ингибиторы коррозии и биоциды могут вводиться не только в полимерную смесь на стадии производства де-

талей конструкций, но и на поверхность последних при их эксплуатации. Этот метод относят к активной защите, а в сочетании с приведенными выше он обеспечивает комплексную (комбинированную) защиту. Комплексная защита от основных видов разрушения (коррозии, старения и биоповреждений) комбинирована по характеру воздействия, т. е. обеспечивает большую стабильность материала и снижает воздействие факторов среды.

Методы защиты полимеров от старения, как и в случае рассмотрения процессов коррозии и биоповреждений, должны быть направлены на ослабление факторов среды (активная защита), на стабилизацию полимерных материалов (ввод различных добавок) и могут быть комбинированными.

Стабилизацию полимеров осуществляют на стадии производства и применяют чаще других методов.

Добавки, вводимые в полимерные материалы с целью стабилизации последних, должны снижать эффект действия основных факторов среды или тормозить развитие одной из основных реакций в механизме старения полимера. Например, для защиты полимера от атмосферного старения необходимо уменьшить энергию, поглощаемую полимером в результате воздействия ультрафиолетовых лучей. Для этой цели добавки должны в большей степени поглощать ультрафиолетовые лучи, не разрушаясь при этом. Другой путь — взаимодействие добавок с образовавшимися радикалами и прекращение цепной реакции в начале ее развития.

В первом случае добавки называются «экранирующими агентами», во втором — «деактиваторами возбужденного состояния». В первом случае вещества — ингибиторы старения полимеров должны обладать электронным уровнем, которому отвечает максимум спектра пропускания в той же области, что и спектр пропускания полимера, во втором — электронным уровнем, которому отвечает максимум спектра поглощения, приходящегося на ту же область, что и максимум спектра люминесценции полимера [9, 10].

Ингибиторами старения, функционирующими как экранирующие агенты (рис. 2.7), служат газовая сажа, окись железа (до 1 %) и фталоцианин (до 0,1 %).

Ингибиторы старения, никелевые комплексные соединения, например, производные тетраметилбутилфенолята

никеля, действуют как дезактиваторы возбужденного состояния. Такие соединения одновременно поглощают солнечные лучи [11].

Найдены антиоксиданты, стабилизаторы окислительного старения. Их также разделяют на две группы: вещества, обрывающие цепь окислительных реакций, и вещества, предотвращающие разложение гидроперекисей по радикальному механизму. Первые реагируют со свободными радикалами в период их образования, вторые — разрушают гидроперекиси до неактивных продуктов.

К первой группе относят антиоксиданты аминного (рис. 2.8) и фенольного типа, особенностью которых является наличие в молекуле подвижного атома.

Защитное действие этих веществ характеризует величина индукционного периода при данной температуре, зависящего от количества вводимого стабилизатора. Существует концентрация его в полимере, ниже которой защитные действия не проявляются, и оптимальная концентрация, при которой стабилизирующий эффект наибольший (рис. 2.9) [11].

Ко второй группе относят антиоксиданты превентивного действия — сульфиды, меркаптаны, тиофосфаты, соли диалкилдитиокарбаминовых кислот. Эти ингибиторы старения не влияют на величину индукционного периода, но значительно тормозят кинетику процесса присоединения кислорода к полимерным цепям.

Целесообразно вводить в полимеры антиоксиданты обеих групп, при этом может возникнуть эффект синергизма. Ингибиторы аминного и сульфидного типов при отдельном применении имеют невысокую величину индукционного периода. При применении их смеси с постоянной общей концентрацией наблюдается увеличение индукционного периода с максимумом при близких молярных концентрациях этих веществ (рис. 2.10). Таким действием обладает, например, смесь дилаурилтиодипропионата и ионола при стабилизации пропилена или фосфаты и фенол при стабилизации ненасыщенных полимеров.

Академиком Н. М. Эмануэлем с сотрудниками обнаружено ранее неизвестное явление взаимодействия ингибиторов в процессах окисления органических веществ [6, 12], которое позволяет производить целенаправлен-

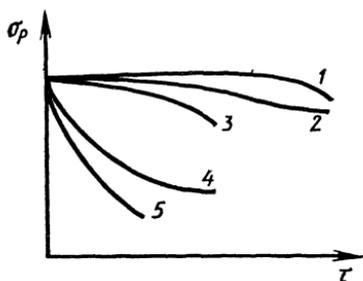


Рис. 2.7. Влияние ингибиторов старения на прочностные характеристики полиэтилена:  $\sigma_p$  — прочность при растяжении;  $\tau$  — время:

1 — газовая сажа (1 %), 2 — окись железа (1 %), 3 — фталоцианин (0,1 %); 4 — двуокись титана (0,1 %); 5 — без добавок

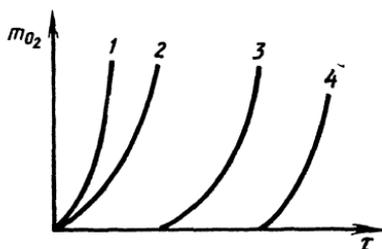


Рис. 2.8. Влияние антиоксидантов на процесс окисления полипропилена при 140 °С:  $m_{O_2}$  — масса поглощенного кислорода;  $\tau$  — время;

1 — без добавок; 2 — бензидин, 3 — дифениламин; 4 — фенол-β, нафтиламин

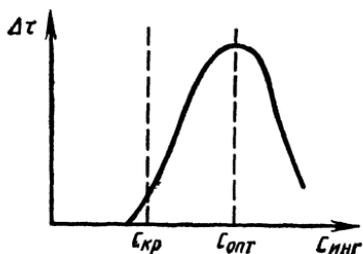


Рис. 2.9. Влияние концентрации стабилизаторов старения на индукционный период окисления полимеров:

$\Delta\tau$  — индукционный период, мин;  $C_{инг}$  — концентрация ингибитора, г/моль;  $C_{кр}$  — критическая концентрация;  $C_{опт}$  — оптимальная концентрация

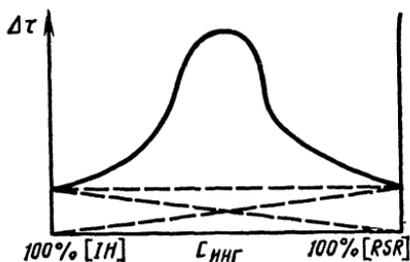


Рис. 2.10. Синергизм защитного действия при использовании двух стабилизаторов разных групп:

IН — аминного типа; RSR — сульфидного типа

ный подбор эффективных смесей антиоксидантов для стабилизации полимерных материалов.

К перспективным ингибиторам старения следует отнести вещества, которые предотвращают процессы деформации и сшивания в начальный период, а также обладают свойствами ингибиторов коррозии и биоповреждений. Исследования по обнаружению таких веществ должны проводиться по всем трем направлениям, если отсутствуют сведения по защитным свойствам этих веществ хотя бы в одном направлении.

Еще одно направление — исследования по снижению значений факторов среды, стимулирующих процессы старения материалов. В перспективных изделиях должны применяться материалы, отличающиеся длительной стабильностью. В дальнейшем предусмотрен поиск эффективных средств защиты полимеров от старения.

### Список литературы

1. Алышиц И. Я., Благов Б. Н. Проектирование деталей из пластмасс. М.: Машиностроение, 1977. 216 с.
2. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 384 с.
3. Бокшицкий М. А. Длительная прочность полимеров. М.: Химия, 1978. 308 с.
4. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 296 с.
5. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М. Химия, 1981. 368 с.
6. Кинетические условия оптимального синергического эффекта смесей ингибиторов цепного окисления/М Я. Мескина, Г. В. Карпухина, З К Майзус, Н. М. Эмануэль. — Доклады АН СССР, 1973, т. 213, с. 1124.
7. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. М.: Химия, 1980. 248 с.
8. Маския Л. Добавки для пластических масс. М.: Химия, 1978. 184 с.
9. Минскер К. С., Колесов С. В., Зайков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982. 272 с.
10. Моисеев Ю. В., Зайков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 288 с.
11. Основы физики и химии полимеров/Под ред. В. Н. Кулезнева. М.: Высшая школа, 1977. 248 с.
12. Открытия в СССР, 1980: Сб. кратких описаний, М.: ВНИИПИ, 1981, с. 40—42.
13. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 220 с.

14. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 184 с

15. Химические добавки к полимерам. Справочник/Под ред. И. П. Масловой. М.: Химия, 1981. 264 с.

16. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.

## Глава 3

### Процессы биоповреждений

#### 3.1. Биоповреждения. Основные понятия и терминология. Влияющие факторы

Биоповреждения — особый вид разрушения материалов конструкций техники, связанный с воздействием микроорганизмов (бактерий, грибов и др.) К биоповреждениям относят также разрушение промышленных и строительных материалов насекомыми и грызунами, повреждения летательных аппаратов птицами, а речных и морских судов, кораблей ВМФ и гидротехнических сооружений водными организмами — обрастателями.

Все перечисленное можно считать биофакторами при рассмотрении процессов повреждения конструкций техники в результате влияния факторов среды или био-агентами при рассмотрении биоповреждений отдельных материалов.

Биофакторы могут воздействовать специфически (микроорганизмы потребляют материалы конструкций в качестве источников питания) после определенного периода адаптации или косвенно (продукты жизнедеятельности микроорганизмов повышают агрессивность среды и стимулируют процессы коррозии металлов, старения полимеров) также через период времени, необходимый для образования колоний, сообществ (биоценоза).

Процессы биоповреждений по своему механизму различны и зависят как от биофактора, так и от особенностей подверженного его действию объекта. Например, механическое повреждение самолета, столкнувшегося со стаей птиц во время полета, равно как и электрохимическая коррозия трубопроводов, связанная с жизнедеятельностью железобактерий, относятся к разряду биоповреждений.

14. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 184 с

15. Химические добавки к полимерам. Справочник/Под ред. И. П. Масловой. М.: Химия, 1981. 264 с.

16. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.

## Глава 3

### Процессы биоповреждений

#### 3.1. Биоповреждения. Основные понятия и терминология. Влияющие факторы

Биоповреждения — особый вид разрушения материалов конструкций техники, связанный с воздействием микроорганизмов (бактерий, грибов и др.) К биоповреждениям относят также разрушение промышленных и строительных материалов насекомыми и грызунами, повреждения летательных аппаратов птицами, а речных и морских судов, кораблей ВМФ и гидротехнических сооружений водными организмами — обрастателями.

Все перечисленное можно считать биофакторами при рассмотрении процессов повреждения конструкций техники в результате влияния факторов среды или биоагентами при рассмотрении биоповреждений отдельных материалов.

Биофакторы могут воздействовать специфически (микроорганизмы потребляют материалы конструкций в качестве источников питания) после определенного периода адаптации или косвенно (продукты жизнедеятельности микроорганизмов повышают агрессивность среды и стимулируют процессы коррозии металлов, старения полимеров) также через период времени, необходимый для образования колоний, сообществ (биоценоза).

Процессы биоповреждений по своему механизму различны и зависят как от биофактора, так и от особенностей подверженного его действию объекта. Например, механическое повреждение самолета, столкнувшегося со стаей птиц во время полета, равно как и электрохимическая коррозия трубопроводов, связанная с жизнедеятельностью железобактерий, относятся к разряду биоповреждений.

Если млекопитающие, птицы, рыбы и некоторые другие организмы чаще вызывают механические повреждения, то в основе биоповреждающего действия микроорганизмов находятся, как правило, ферментативные реакции. Здесь преимущество должно быть отдано ферментам — оксидоредуктазам и гидролазам. Для проявления активности ферментов необходима водная среда. Вода может быть в большем или меньшем количестве в повреждаемом объекте. Влага может вноситься за счет самих микропробным клеток, содержащих 80 % и более воды. Ее достаточно, чтобы индуцировать соответствующие ферментативные реакции.

При заметном размножении микроорганизмов в какой-либо среде необходимо учитывать не только ферментативные реакции, приводящие к химическому изменению объекта, но и микробную массу, засоряющую, например, топливопроводы и топливные баки, забивающую фильтры, клапаны и сопла двигателей в самолетах.

В единую систему защиты от коррозии и старения входит ГОСТ 9.102—78 «Воздействие биологических факторов на технические объекты. Термины и определения». Стандарт устанавливает следующие применяемые в науке, технике и производстве термины и определения в области защиты технических объектов от биоповреждений:

биологический фактор (биофактор), вид воздействия биофактора, разрушение под воздействием биофактора (биоразрушение), биологическое повреждение объекта (биоповреждение), биологическое засорение объекта (биозасорение), засоритель, биологическая коррозия (биокоррозия), обрастание, обрастатель, стойкость к воздействию биофактора (биостойкость), бактеристойкость, грибостойкость, микробиологическая стойкость, ингибиторная зона, испытания на биостойкость, испытания на биостойкость в природных условиях, эксплуатационные испытания на биостойкость, микологическая площадка, микологический стенд. В приложении к стандарту даны определения, применяемые в смежных областях науки и техники: биоцид, биоцидная обработка объекта, фунгицидность, фунгистатичность, бактерицидность, бактери-статичность. Рассмотрим основные из них:

биологический фактор (биофактор) — организмы или их сообщества, вызывающие нарушение исправного и работоспособного состояния объекта;

биологическое повреждение (биоповреждение) — повреждение объекта, вызываемое биофактором. Сопровождается оно одним из следующих повреждений: механическим, химическим, биологическим засорением, электрохимическим или комплексом их;

биоразрушение (биодеструкция) — частичное или полное разрушение объекта под воздействием биофактора или биофакторов, сопровождающееся изменением его химического состава и строения; завершающая стадия биоповреждения;

биологическое засорение (биозасорение) — состояние объекта, связанное с присутствием биофактора, после удаления которого восстанавливается исправное и работоспособное состояние объекта.

Микробиологическая стойкость — свойство объекта сохранять значение показателей в пределах, установленных нормативно-технической документацией в течение заданного времени в процессе или после воздействия биофактора. Термин биостойкость применяют с указанием конкретного биофактора (бактериостойкость, грибоустойкость);

биологическая коррозия — коррозия металла под воздействием биофактора.

Развитие микроорганизмов неразрывно связано с окружающей средой, жизнедеятельность их зависит от внешних воздействующих факторов.

Процессы повреждений материалов конструкций и сооружений с участием микроорганизмов необходимо изучать с учетом этих факторов.

Физические факторы — влажность среды, концентрация веществ в водных растворах, осмотическое давление, температура, радиация.

Влажность среды — определяющий фактор жизнедеятельности многих микроорганизмов. Нитрифицирующие бактерии, например, при недостатке влаги погибают. Грибы и споры многих бактерий, наоборот, сохраняют жизнеспособность в высушенном состоянии десятки лет. Почвенные микрогрибы развиваются наиболее интенсивно при влажности около 60 %. Высокое содержание некоторых веществ в водной среде нарушает нормальный обмен между средой и клеткой. Вода выходит из клетки, цитоплазма отделяется от клеточной оболочки (плазмолиз),

поступление в клетку питательных веществ прекращается. На этом свойстве основаны методы консервации (соление) пищевых продуктов. Употребляются 16 ... 30 %-ные растворы хлорида натрия или 60 ... 70 %-ные растворы сахара. С ростом концентрации веществ растет осмотическое давление ( $P_0$ ). Консервирующий эффект заметен при  $P_0 \approx 5$  МПа.

Температура среды — важнейший фактор, влияющий на жизнь микробов. Каждому виду микроорганизмов соответствует свой температурный интервал жизнедеятельности и свой оптимум. Микроорганизмы делят на три группы: психрофилы (холодолюбивые) с интервалом жизнедеятельности 0 ... 10 °С и оптимумом  $\sim 10$  °С; мезофилы (предпочитающие средние температуры) — соответственно 10 ... 40 °С и 25 °С и термофилы (теплолюбивые) — 40 ... 80 °С и 60 °С.

Губительное действие высоких температур используют для уничтожения (частичного или полного) микроорганизмов. Пастеризация — нагрев до 60 ... 70 °С в течение 20 ... 30 мин и до 70 ... 80 °С в течение 5 ... 10 мин, в результате которого погибают вегетативные формы микроорганизмов. Стерилизация — нагрев до 100 ... 130 °С в течение 20 ... 40 мин, при котором уничтожаются практически все формы микроорганизмов, в том числе и споры бацилл.

Излучение (солнечный свет, особенно ультрафиолетовые лучи) губительно для микроорганизмов.

Рентгеновские и другие радиоактивные излучения в малых дозах стимулируют развитие некоторых микробов, в больших дозах убивают их. Электрический ток высокой частоты, механические сотрясения (вибрации), ультразвук уничтожают микроорганизмы, высокие давления влияют слабо.

Отдельные виды бактерий обитают в океане на глубине до 9 км. Некоторые виды грибов выдерживают давление до  $10^2$  МПа.

Химические факторы — состав и реакция среды, а также ее окислительно-восстановительные действия. В окружающей среде могут содержаться вещества, которые стимулируют или ингибируют жизнедеятельность микроорганизмов.

Стимулируют жизнедеятельность микроорганизмов различные загрязнения. Они же — важнейший фактор ини-

пиривания процесса биоповреждений. Биоцидное действие для многих микробов оказывают соли тяжелых металлов (ртути, свинца, серебра, меди), галогены, некоторые галоиды и окислители, особенно хлорид бария, перекись водорода, перманганат и бихромат калия, борная кислота, углекислый и сернистый газы, фенол, крезол, формалин. Природа действия этих веществ различна, результат практически один — гибель микроорганизмов. Более подробно эти вопросы рассмотрены в разделе, посвященном этой проблеме.

Реакция среды — существенный фактор, определяющий жизнедеятельность микроорганизмов. Ее характеризует водородный показатель рН (отрицательный логарифм концентрации ионов водорода).

При рН = 0 ... 6,9 — кислые среды; 7,1 ... 14 — щелочные; 7 — нейтральные.

Большинство бактерий лучше развиваются в нейтральной и слабощелочной среде, рН = 7 ... 7,5.

Для грибов и дрожжей благоприятны среды с рН = 3 ... 6. В очень кислых и очень щелочных средах микроорганизмы погибают, за исключением специфических видов (молочно-кислые, укусно-кислые).

Окислительно-восстановительные процессы характеризует показатель  $gH_2$  (отрицательный логарифм давления молекулярного водорода, выражающий степень аэробности). При перенасыщении среды кислородом  $gH_2 = 41$ . Если среда насыщена молекулярным водородом, то  $gH_2 = 0$ . Равновесие окислительных и восстановительных процессов характеризуется  $gH_2 = 28$ . Как показано выше, потребность в кислороде у микроорганизмов различна. Анаэробы существуют при  $gH_2 = 8 ... 10$ , аэробы — при  $gH_2 = 10 ... 30$ . Факультативные анаэробы жизнеспособны при  $gH_2 = 0 ... 30$  (рис. 3.1).

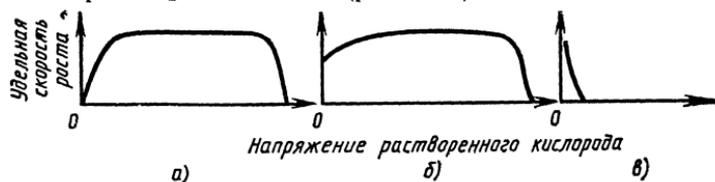


Рис. 3.1. Влияние напряжения растворенного кислорода на развитие различных микроорганизмов:

а — аэроб; б — факультативный анаэроб; в — анаэроб

Биологические факторы учитывают взаимоотношения микроорганизмов в окружающей среде. Они могут быть симбиотическими и антагонистическими. При симбиозе виды, находящиеся в сожительстве, поддерживают развитие друг друга, извлекая взаимную пользу. Симбиоз может принимать следующие формы. Метабиоз — использование продуктов жизнедеятельности одного микроорганизма другим (сапрофиты расщепляют белки до аминокислот, которые служат исходным материалом для нитрофицирующих бактерий). Метабиоз — основная форма взаимоотношений почвенных микробов. Комменсализм — форма существования микроорганизмов, когда они питаются за счет макроорганизмов, не нанося последним ущерба. Мутуализм — также симбиоз микро- и макроорганизмов, выгодный для обоих.

При антагонизме одни виды микроорганизмов в результате своей жизнедеятельности губят другие. Это происходит косвенным путем: в среде накапливаются продукты жизнедеятельности одних организмов, губительные для других, например, антибиотики микромицетов и грибов подавляют многие бактерии, фитонциды многих растений также обладают бактерицидными свойствами. Возможно подавление прямым путем — паразитизм. Микроб-паразит использует в качестве источника питания другой организм, что приводит к гибели последнего. Явление антагонизма микроорганизмов может служить основой для разработки биохимических и экологических методов защиты от биоповреждений.

### 3.2. Классификация биоповреждений

Механизм биоповреждений весьма сложен. Микроорганизмы могут непосредственно разрушать материал конструкций, но чаще они стимулируют процессы биоповреждений. Классификация процессов биоповреждений по видам, механизму и условиям их протекания представлена в табл. 3.1.

Классификация биоповреждений построена с учетом биофакторов и подверженных их воздействию объектов. На основании накопленного фактического материала за основу можно взять среду обитания, биофактор или повреждаемые материалы.

По среде обитания следует различать биоповреждения в почве, грунте, в водной среде, в органических средах, например продуктах нефтепереработки, в наземной (воздушной) среде, в космосе.

По биофакторам различают:

а) воздействие микроорганизмов: простейшие, грибы, бактерии, лишайники. Все микроорганизмы относят к прокариотам (бактерии) и эукариотам (грибы, простейшие). Лишайники обычно состоят из водорослей и грибов [5];

Таблица 3.1

## Классификация процессов биоповреждений

Процесс повреждения материала	Характер повреждения	Пример
Прямое разрушение микроорганизмами	Ассимиляция ингредиентов материалов бактериями, грибами	Повреждение полимерных материалов в атмосферных условиях
Химическое разрушение	Воздействие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов в токопроводящих средах	Повреждение материалов при контакте с топливами и маслами
Электрохимическое (коррозионное) разрушение	То же, в токопроводящих средах (биокоррозия) <sup>1</sup>	То же, в водных средах
Комбинированное разрушение <sup>2</sup>	Комплексное воздействие микроорганизмов, продуктов их жизнедеятельности в изменяющихся условиях (конденсация влаги, попадание загрязнений и т. п.)	Повреждения металлоконструкций в специфических условиях эксплуатации <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Биокоррозия подразделяется на бактериальную (в водных средах, при наличии особого вида бактерий в почве, воде, топливе) и грибную (в атмосферных условиях, при контакте с почвой, при увлажнении поверхности, наличии загрязнений, спор и мицелия грибов)

<sup>2</sup> Значительные эффекты разрушения материала в результате сочетания процессов с разными механизмами могут привести к внезапным отказам техники, находящейся в эксплуатации.

<sup>3</sup> Повреждения в водных средах, в том числе при воздействии обрастателей, разрушение железобетонных сооружений, заглубленных в почву, при воздействии грибов, бактерий и других микроорганизмов

б) воздействие макроорганизмов: растения, животные с клеточным, органным и системным уровнями организации (беспозвоночные и хордовые).

По механизму процесса, кроме перечисленных в табл. 3.1, можно рассматривать биоповреждения как физическое, биохимическое, физико-биохимическое разрушения материалов.

По поврежденным материалам различают действие: на кирпич, камень, здания, сооружения, стекло, силикаты, оптику, дорожные покрытия, древесину и изделия из нее, металл, металлоизделия, полимеры, резину, нефть, нефтепродукты, бумагу, документы, фото, книги, музейные коллекции, краски, клей, кожи, шерсть, одежду, обувь, радио- и электрооборудование.

### 3.3. Общая характеристика проблемы биоповреждений

Процессы биологических повреждений объектов в конкретных условиях вызывают различные организмы или их ассоциации. В природных условиях организмы существуют и проявляют свою активность, как правило, в ассоциациях, которые могут изменяться под воздействием привносимых в биосферу новых, ранее не существовавших объектов, например, синтетических полимерных материалов и изделий из них. Поэтому проблему биоповреждений относят к числу экологических. Люди должны заботиться о среде своего существования, сохраняя и поддерживая ее на оптимальном уровне. В плане технологических проблем важно создавать такие материалы, которые в составе изделий служили бы требуемый период времени без текущего и последующего загрязнения биосферы или нарушения экосистем в ней. Однако в результате повреждающего действия биофакторов объекты подвержены соответствующим изменениям, которые в свою очередь ведут к отказам. В качестве примера можно отметить: обрастание подводной части судов организмами — обрастателями, нарушающими лакокрасочные покрытия, снижающими ходовые качества кораблей, приводящими к перегреву и преждевременному износу систем и двигателей; повреждение грызунами целлюлозных материалов (бумаги, картона, древесины), резиновых изделий, пластмасс, лакокрасочных покрытий; повреждение птицами

архитектурных сооружений, памятников культуры, транспортных средств и летательных аппаратов; уничтожение хлопка, шерсти, мехов и других материалов насекомыми; повреждения микроорганизмами оптики, произведений искусств, изделий из кожи, хлопчатобумажных тканей, древесины, пластмасс и ряда других материалов.

Исследования показали, что более 60 % применяемых в конструкциях техники и сооружений полимерных материалов и покрытий не обладают достаточной микробиологической стойкостью. Некоторые специалисты считают, что до 50 % коррозионных процессов связано с влиянием в той или иной степени микроорганизмов. Ущерб, причиняемый объектам в результате биоповреждений, в СССР исчисляется суммой около 10 млн руб. в год, в 14 ведущих капиталистических странах — более 2 млрд долларов в год. Микроорганизмы по данным разных авторов вызывают от 50 до 80 % всех повреждений.

Повреждение биофакторами соответствующих объектов не только ведет к их изменению, но может прямо или косвенно отразиться на здоровье человека (выделение токсических продуктов, ухудшение микроклимата, появление аллергенов и др.). Все это необходимо учитывать при создании и эксплуатации соответствующих материалов и изделий из них в закрытых и открытых экосистемах.

Система защиты должна быть построена с учетом общих экономико-статистических данных о биоповреждениях и эффективности средств защиты в масштабе всей страны.

Таким образом, разработка эффективных методов и средств защиты от биоповреждений требует комплексного подхода как к научно-исследовательской работе, так и к практическим мероприятиям. Проблема биоповреждений предусматривает изучение взаимоотношений и взаимодействия двух аспектов — экологического и технического, прежде всего с точки зрения их значения для хозяйственной деятельности и существования человека. Проблема биоповреждений стала самостоятельной, возникнув на стыке различных наук и отраслей хозяйства. В решении этой проблемы имеет особое значение тесный контакт биологических, химических и технических наук и соответствующих отраслей хозяйства [7].

Проблему биоповреждений нельзя решать вне общеэкологических и народнохозяйственных программ, на-

правленных на защиту окружающей среды от загрязнений. Живые организмы очищают планету от старых, отработавших свой срок материалов и изделий. Защита материалов от биоповреждений с помощью химических средств приводит в известной мере к загрязнению окружающей среды. Процессы биоповреждений эксплуатирующихся материалов в конструкциях и биоразрушения отработавших и подлежащих утилизации конструкций протекают в одних и тех же экологических условиях. Задача заключена в том, чтобы остановить или замедлить первые, не затрагивая или активизируя вторые [6].

### **3.4. Методы исследования биоповреждений**

При исследовании биоповреждений существуют определенные методологические трудности:

на ранних стадиях биоповреждения сложно диагностировать с идентификацией микроорганизмов, без привлечения специалистов они могут остаться нераспознанными;

в своем развитии эти процессы трудно моделировать и прогнозировать из-за взаимного влияния микроорганизмов, входящих в биоценозы, синергических эффектов в отношении материалов и адаптации при описанном выше влиянии материалов и среды на микроорганизмы;

в определении эффектов повреждений материалов затруднено выделение вклада микроорганизмов, так как факторы, стимулирующие биоповреждения, а также процессы коррозии и старения практически одни и те же, поэтому в реальных условиях эксплуатации необходимо упомянутые процессы изучать в совокупности;

механизм биоповреждений имеет специфические особенности, связанные с попаданием микроорганизмов на поверхность металлоконструкций, адсорбцией их и загрязнением поверхностей, образованием микроколоний, накоплением продуктов метаболизма, стимулированием электрохимической коррозии металлов и старения полимерных материалов и покрытий, эффектами синергизма.

Установлена закономерность обрастания полимерных материалов и покрытий одними и теми же грибами в идентичных условиях эксплуатации изделий независимо от почвенно-климатической зоны их размещения.

Такие грибы в ряде случаев идентифицированы, из них составлены наборы штаммов тест-организмов для испытания материалов на биостойкость по разработанной методике [4]. Мицелиальные (несовершенные) грибы, выявленные на поверхностях изделий, оборудования и сооружений, согласно новой классификации и терминологии можно отнести к технофилам [3]. Установлено, что отбору определенных видов этих грибов способствовали полимерные материалы (поливинилхлорид, эпоксидные покрытия и др.), низкие температуры (ниже 6 °С), некоторые химические вещества, в том числе весьма активные, например окислы азота и другие в незначительных концентрациях до 0,1 г/л и ниже [2].

Биохимическая активность таких микроорганизмов на 1 ... 2 порядка выше, чем у штаммов музейных культур. Обобщенный механизм биоповреждений микроорганизмами объединяет ряд этапов.

Первый этап — перенос микроорганизмов на поверхность металлоконструкций. Наибольшее его проявление на поверхностях изделий и сооружений, контактирующих или находящихся вблизи почв и листвы деревьев.

Возможен перенос микроорганизмов посредством воздушных потоков, несущих бактерии, актиномицеты, мицелии и споры грибов с частицами почвы и опадающей листвой. Менее вероятен путь переноса посредством влаги воздуха и проникающими почвенными водами. Нельзя исключать из рассмотрения и перенос микроорганизмов и загрязнений поверхностей эксплуатирующихся конструкций насекомыми (мухами, бабочками, жуками и пр.) и пауками. Часты случаи переноса микроорганизмов с загрязненных поверхностей технологического характера, при сборке изделий в условиях производства или при их ремонте, а также при строительстве сооружений.

Эти загрязнения вносит человек, выполняя операции технологического цикла. На поверхности остаются смазочные материалы, масла, волокна тканей, частицы пыли, песка, компоненты пота. Возможны загрязнения поверхностей конструкций и другой природы (рис. 3.2).

Для предотвращения биоповреждений на этом этапе необходимо исключить попадание микроорганизмов на поверхность конструкций машин частичной или полной герметизацией поверхности, очисткой поступающего

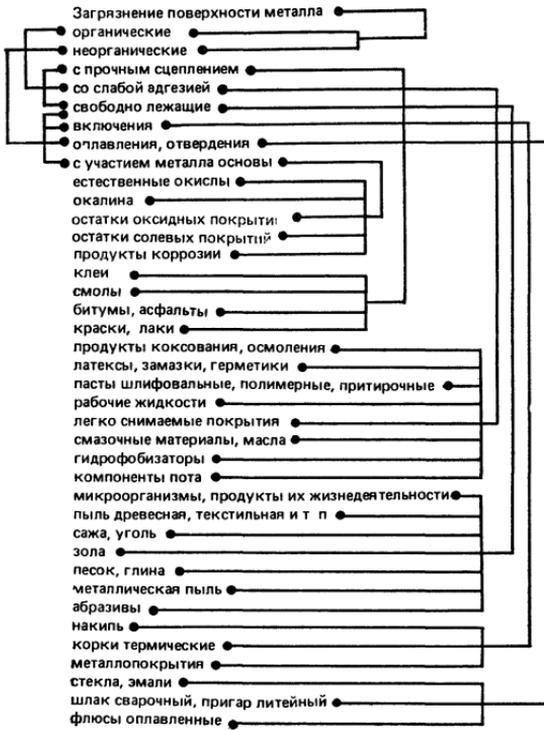


Рис. 3.2. Классификация загрязнений поверхности конструкций

воздуха от загрязнений с одновременной его осушкой, а также проведение профилактических мероприятий по очистке поверхности металлоконструкций перед эксплуатацией и при проведении технического обслуживания.

Второй этап — адсорбция микроорганизмов и загрязнений на поверхностях конструкций. Процесс адсорбции весьма сложен и зависит от строения и свойств микроорганизмов, характера поверхности и особенно степени шероховатости ее, состояния среды (наличия кислорода в воздухе, температурно-влажностных условий, pH водных пленок), характера контакта между микроорганизмами, загрязнениями и поверхностями материалов. Микроорганизмы имеют строение, позволяющее им достаточно прочно прикрепляться к твердым поверхностям.

Актиномицеты, например, могут образовать два мицелия — воздушный и почвенный. Первый они используют для размножения, второй — для прикрепления к субстрату и извлечения питательных веществ. Этот мицелий состоит из тончайших гиф, отличающихся кожистым строением и значительной плотностью. От прочности сцепления микроорганизмов и частиц структуры загрязнений и условий эксплуатации техники зависит эффект биоповреждений. Для борьбы с биоповреждениями на этом этапе необходимы мероприятия по снижению шероховатости и пористости поверхностей и приданию им водоотталкивающих свойств (гидрофобизация).

Третий этап — образование микроколоний и их рост до размеров, видимых невооруженным глазом, сопровождаемый появлением коррозионно-активных метаболитических продуктов и локальным накоплением электролитов с избыточным содержанием гидроксония  $H_3O^+$ . Состав биоценоза и эффект повреждения материала определяет доступность субстрата для заселения микроорганизмами, уровень и характер загрязнения (с учетом специфики производства и эксплуатации). На этом этапе целесообразны мероприятия по очистке поверхностей с применением физических, химических, биологических и других методов защиты.

Четвертый этап — накопление продуктов метаболизма, образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов на поверхностях металлоконструкций, — представляет значительную опасность. Несовершенные грибы продуцируют десятки органических кислот. Например, *Aspergillus niger* образует щавелевую, фумаровую, янтарную, малеиновую, яблочную, лимонную, глюконовую, винную, молочную кислоты. Такие грибы относят к технофилам. Они встречаются при эксплуатации практически во всех климатических зонах. Органические кислоты повышают агрессивность среды, стимулируют процессы коррозии металлов и деструкцию полимеров, а также служат источником питания для других микроорганизмов. Некоторые грибы увеличивают щелочность среды или воздействуют на материалы конструкций окислительными ферментами с выделением перекиси водорода и при разложении последней — атомарным кислородом. К таким ферментам относятся оксидоредуктаза (каталаза,

пероксидаза, полифенолоксидаза) и эстеразы (фосфатаза, липазы). Особенно существенный вклад вносят ферменты микроорганизмов в процесс низкотемпературной деструкции полимеров, резин, строительных материалов. Введение веществ, ингибирующих процесс развития микроорганизмов и нейтрализующих продукты их жизнедеятельности, необходимо для снижения эффекта биоповреждений. Возможно применение методов биологической, экологической и комбинированной защиты на этом этапе развития процесса биоповреждений.

Пятый этап — стимулирование процессов коррозионного разрушения металлов и старения полимеров — явление, сопутствующее биоповреждениям.

Участие в процессе коррозии микроорганизмов снимает известные ограничения по условиям его протекания (температуре и влажности). Бактерии, например, могут стимулировать процессы биокоррозии в широких интервалах температур; грибы — широко интервале относительной влажности: более 30 % — гидрофиты, 10 ... 30 % — мезофиты, менее 10 % — ксерофиты.

Стимулирование старения полимеров происходит в основном в направлении усиления химической деструкции продуктами жизнедеятельности и прямым потреблением микроорганизмами продуктов разрушения полимерных цепей.

Методы защиты от биоповреждений на этом этапе — химические (применение биоцидов со свойствами ингибиторов коррозии и старения), очистка поверхности металлоконструкций, изменение условий эксплуатации.

Шестой этап — синергизм биоповреждений — происходит как результат воздействия ряда факторов и взаимного стимулирования процессов разрушения (коррозии, старения, биоповреждений), а также развития биоценоза. Характер и интенсивность биоповреждений зависят от адаптации и видового отбора микроорганизмов — технофилов. Высокая приспособляемость микроорганизмов к условиям обитания и источникам питания делает невозможным получение биостойких материалов на достаточно длительный период времени и унификацию средств защиты. В результате воздействия биоцидов происходят изменения несовершенных грибов, стимулирующих деструкцию полимеров. Выявлены штаммы

грибов *Cladosporium resinae*, отличающиеся способностью разрушать разные по строению углеводороды. Обнаружена еще одна неизвестная ранее разновидность этого гриба, адаптированная к оксидным эмалям в условиях эксплуатации.

Синергизм биоповреждений возможен также при взаимодействии различных групп, родов и видов микроорганизмов. В процессе жизнедеятельности одни микроорганизмы подготавливают условия для развития других видов. Так, обнаружен рост грибов одного вида на погибающих колониях других грибов. Это способствовало накоплению продуктов метаболизма и усилению эффекта биоповреждений несовершенными грибами. Случаи катастрофического разрушения сооружений в результате синергического эффекта, вызванного последовательным действием ацидофильных и ацидофобных тионовых бактерий, описаны в литературе [1]. Борьба с биоповреждениями на этой стадии носит запоздалый характер. Мероприятия должны быть направлены на предотвращение синергизма биоповреждений. Наиболее эффективные из них — изменение условий эксплуатации конструкций техники и сооружений.

Исследование биоповреждений материалов и покрытий осуществляется в лабораторных условиях, при проведении натурных испытаний, а также в процессе эксплуатации металлоконструкций. Разделяют также исследование на стадии разработки, производства и эксплуатации (рис. 3.3). В целом это комплекс научных работ, которые позволяют дать оценку эффектов биоповреждений и достаточности мероприятий по защите от них.

Исследование проблемы биоповреждений можно разбить и по объектам:

объект «микроорганизм» включает идентификацию данного микроорганизма до вида, исследование его морфологических, культуральных, физико- и биохимических свойств, определение адаптации, особенностей изменчивости и продуктов метаболизма, определение целесообразности депонирования в качестве тест-культуры или продуцента веществ, а также патентования и стандартизации штамма;

объект «материал» включает анализ физико-химических и эксплуатационных свойств данного материала, осо-

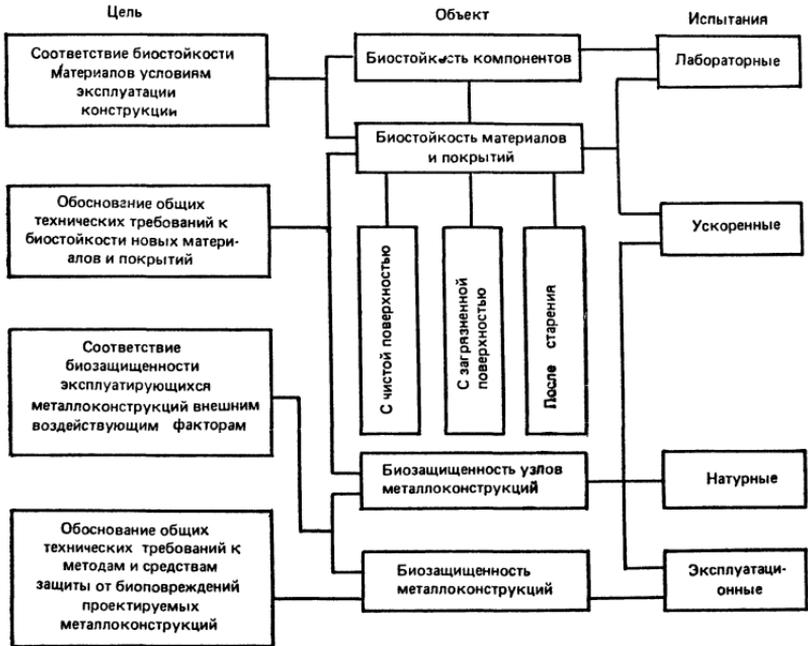
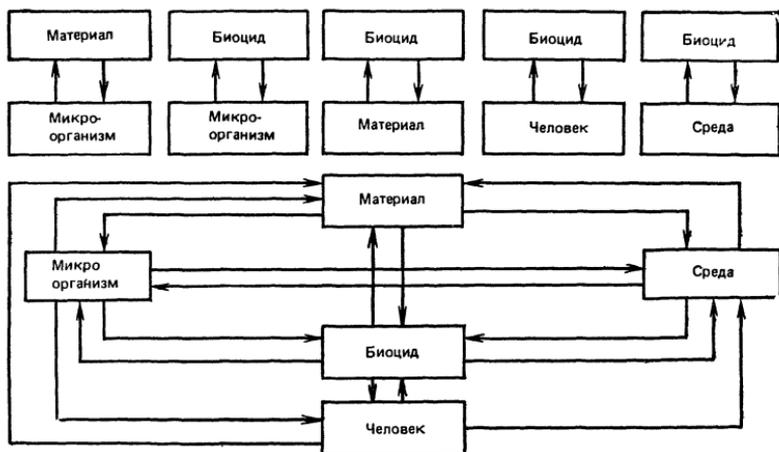


Рис. 3.3. Схсма проведения исследования биоповреждений материалов и оценки биозащищенности конструкций машин

бенностей эксплуатации в конструкциях изделий, изучение модели «материал-микроорганизм» с оценкой возможных эффектов биоповреждений, определение эффективности методов защиты от них для данного материала с учетом условий эксплуатации;

объект «биоцид» включает исследования физико-химических свойств этого вещества, определение его токсичности в отношении микроорганизмов и человека, оценку стабильности свойств и возможностей нейтрализации, выявление характера воздействия вещества на материал конструкций помимо биоцидного действия (ингибитор, стимулятор или нейтральное вещество); изучение физических моделей «биоцид-микроорганизм», «биоцид-материал», «биоцид-среда», «биоцид-человек» и возможно более сложной модели, включающей перечисленные (рис. 3.4). Последнее позволяет одновременно учитывать требования суперглобальной проблемы современности — сохранения биосферы.



**Рис. 3.4. Модели исследований, включающие микроорганизмы и биоциды**

Рекомендованы следующие критерии оценки биоповреждаемости машин, оборудования и сооружений:

эффект повреждения микроорганизмами, при невозможности определения вклада микроорганизма — эффект повреждения в результате влияния факторов среды; скорость процесса биоповреждений;

биостойкость материала (покрытия) —  $K_m$  (в общем случае — коэффициент стойкости факторам среды —  $K_f$ );

биозащищенность конструкций изделий определяется в конкретных условиях эксплуатации процентным отношением биостойких материалов и покрытий к общему их количеству, применяемому в конструкции с учетом объема использования каждого материала и покрытия.

### 3.5. Методы защиты от биоповреждений

Между материалами конструкций, микроорганизмами и средой (если учитывать необходимость ингибирования и стимулирования деятельности микроорганизмов) существуют взаимодействия, которые условно можно представить схемой (рис. 3.5). В зависимости от воздействия человека возможно подавление или развитие микроорганизмов, фронт подавления представляют методы за-

щиты, которые можно условно разделить на методы воздействия на материал, среду и микроорганизмы, а также комбинированные.

Возможна классификация методов защиты с учетом характера, особенностей и средств их применения (рис. 3.6). Целесообразность использования каждого из методов должна быть обоснована и сочетаться с механизмом биоповреждений. Необходимо также рассмотрение методов защиты от биоповреждений на различных этапах разработки и эксплуатации конструкций, а также применительно к определенным материалам и покрытиям. Из приведенных на рис. 3.6 методов защиты от биоповреждений наибольшее применение нашли методы по предотвращению попадания микроорганизмов на поверхность конструкций, по механическому удалению загрязнений и колоний микроорганизмов и, в несколько меньшем объеме, по снижению шероховатости, пористости, а также гидрофобизации поверхностей. В последнее время много внимания уделяется химическим методам (применению биоцидов) на всех этапах создания и эксплуатации машины, оборудования и сооружений. Основные требования

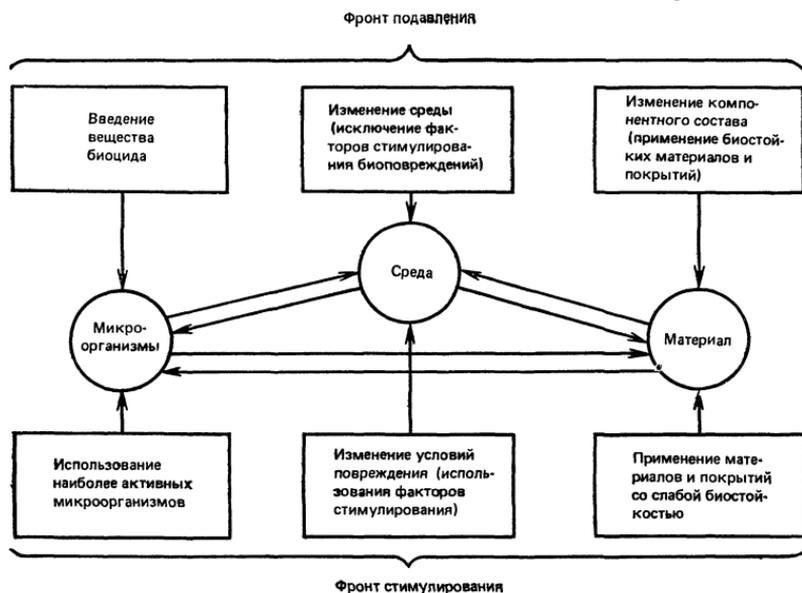


Рис. 3.5. Схема воздействия на микроорганизмы



Рис. 3.6. Классификация методов защиты от биоповреждений

к таким веществам — биостатичность, нетоксичность для человека, стабильность и длительность действия в условиях эксплуатации, полифункциональность (возможность ингибирования процессов коррозии металлов, старения полимеров).

В табл. 3.2 обобщены данные о повреждениях бактериями различных материалов и возможной защите их некоторыми веществами.

Таблица 3.2

## Методы защиты материалов от повреждений бактериями

Материал	Наименование бактерий (биофактор)	Метод защиты
Бетон	<i>Thiobacillus concretivorus</i> , <i>Thiobacillus thiooxidans</i> , <i>Thiobacillus thioparus</i> , <i>Thiobacillus neapolitanus</i>	Использование кремний-неорганических и кремнийорганических соединений, солей меди, серебра и др.
Камень	<i>Actinomyces species</i> , <i>Nitrosomonas species</i> , <i>Nitrosocystis species</i> , <i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Использование неорганических соединений фосфора и меди, оловоорганических соединений
Каучук	<i>Achromobacter agile</i> , <i>Mycococcus ruber</i> , <i>Pseudomonas species</i> , <i>Mycobacterium species</i> , <i>Bac. mesentericus</i> , <i>Bac. subtilis</i> , <i>Serratia sp.</i> , <i>Streptomyces sp.</i>	Использование производных нафталина, ртути, серы, хинолина, фенола
Кожа	<i>Bac. megaterium</i> , <i>Bac. mesentericus</i> , <i>Bac. subtilis</i> , <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> , <i>Pseudomonas species</i>	Соблюдение условий хранения (температура зимой 5 ... 15 °С и летом не выше 25 °С, относительная влажность воздуха 50 ... 80 %) Использование производных фенолов и гидрохинона, монохлорацетальдегида, поверхностно-активных веществ катионного типа
Лакокрасочные материалы	<i>Aerobacter species</i> , <i>Bac. subtilis</i> , <i>Flavobacterium species</i> , <i>Proteus vulgaris</i>	Использование органических соединений ртути, 8-оксихинолина, производных фенолов и др.
Масла и смазочные материалы	<i>Pseudomonas</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Clostridium</i> <i>Desulfovibrio</i> , <i>Nocardia</i>	Использование органических соединений олова, ртути и свинца

Материал	Наименование бактерий (биофактор)	Метод защиты
Металлы	Gallionella ferruginea, Desulfotomaculum nigrificans, Desulfovibrio desulfuricans, Navobacterium species, Leptothrix species, Pseudomonas aeruginosa, Hydrogenomonas species, Thiobacillus afnitrificans и др.	Применение ингибиторов бактериальной коррозии: соединений меди, хрома, цинка, производных фенолов, формальдегида и др. Использование защитных покрытий (битум, ЛКП, полимеры). Использование катодной защиты
Полимеры	Actinomyces species, Bacillus species, Micrococcus species, Pseudomonas aeruginosa и др.	Введение в полимеры биоцидов, например, бромсалициланилида, триэтилметакрилоксиантата. Получение полимеров с химически связанными биоцидами (производные нитрофурана, гексахлорофена и других веществ)
Произведения изобразительного искусства	Actinomyces species, Micrococcus luteus	Сохранение при рекомендуемых условиях (температура порядка 18 ... 20 °С, относительная влажность воздуха не выше 60 ... 65 %). Применение катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) (катамин А, катипол, катионат-10)
Текстиль: джут, лен, пенька, хлопок,	Bac. mesentericus, Bac. subtilis, Flavobacterium sp., Pseudomonas sp.	Ограничение доступа бактерий к материалу (хранение в асептических условиях и т. д.).

Продолжение табл. 3.2

Материал	Наименование бактерий (биофактор)	Метод защиты
шерсть	<i>Bac. brevis</i> , <i>Bac. cereus</i> , <i>Bac. megaterium</i> , <i>Bac. sphaericus</i> , <i>Bac. subtilis</i>	Соблюдение рекомендуемых условий хранения (температура зимой 5... 15 °С, летом не выше 25 °С, влажность целлюлозных материалов — не выше 10 %, шерсти — не выше 40 %)
Целлюлоза и целлюлозные материалы	<i>Alcaligenes species</i> , <i>Bac. circulans</i> , <i>Bac. mycoides</i> , <i>Bac. subtilis</i> , <i>Cytophaga mucosocoid</i>	Применение биоцидов: соединений меди, медно-хромовотаннидных соединений, ртутных производных и других тяжелых металлов, производных фенола, катионных ПАВ природных и синтетических биоцидных смол и др.
Синтетические волокна	<i>Alcaligenes species</i> , <i>Bacillus species</i>	Использование химически модифицированных природных и синтетических волокон (например, с привитым полиакрилонитрилом)
Топливо (дизельное, реактивное)	<i>Aerobacter aerogenes</i> , <i>Bac. species</i> , <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> , <i>Navobacterium species</i> , <i>Mycobacterium species</i> , <i>Pseudomonas species</i>	Введение противокоррозионных присадок, например, диацелированных алкилиденов, катионных ПАВ, соединений бора, никеля, серебра
Вязущие материалы	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> и др.	Использование соединений меди, серебра, фтора, производных фенола и др.

Исследования по оценке биостатичности ряда химических веществ, известных как эффективные ингибиторы коррозии металлов, старения полимеров или наводороживания металлов при проведении различных технологических процессов, или известных как адденды в электролитах для осаждения металлопокрытий, или полупродукты органического синтеза, позволили выделить достаточно эффективные для защиты конструкций машин от биоповреждений на этапах производства, ремонта и эксплуатации (табл. 3.3).

На базе веществ, обладающих высокой индивидуальной фунгистатичностью, разработаны составы, характеризующиеся синергическими эффектами компонентов, в соотношениях, указанных в табл. 3.4. Разработаны составы для удаления загрязнений и биомассы микроорганизмов с поверхностей металлоконструкций, предохраняющие в последующем их от повторного обрастания (табл. 3.5).

К перспективным методам защиты от биоповреждений следует отнести биологические и экологические методы, использующие антагонизм отдельных видов и паразитизм одних (не опасных для металлоконструкций) за счет других (стимулирующих биоповреждения). Эти методы относят к экологически правильным, но пока применяются они в технике в единичных случаях. Радиационные методы, относящиеся к физическим, с использованием, например, радиоактивного технеция  $^{99}\text{Tc}$  с периодами полураспада  $2,12 \cdot 10^5$  лет и его соединений, также можно отнести к группе перспективных, однако они дорогостоящи. Из химических методов заслуживают внимания

Таблица 3.3

## Перечень фунгистатичных веществ

Химическое соединение	Растворитель	Концентрация, %
Бензальдегид Салициловый альдегид Анисовый альдегид Ванилин	Этанол	0,1
p-Нитроанилин (o-хлоранилин)		0,5

Продолжение табл. 3.3

Химическое соединение	Растворитель	Концентрация, %
* Иодаллилуротропин Поли-N-винилпирролидон (ПВП) Полиэтиленмин Полиэтиленмин оксигетилированный Полигексаметиленгуанидин и производные	Вода	0,05 0,1 0,05
* Бензотриазол	Этанол	0,1
Глицидол Пиперидин Пар-индикатор		0,5 0,1
Диамин (4,4'-диаминодициклогексилметан) * Кетимины Алкилфосфиновые кислоты	Вода	1,0
Эфиры со связью —С—Р—N— Бария хлорид Купферон	Этанол Вода Этанол	0,1
Натрия (калия, аммония) селенат Сульфаминовая (сульфаниловая, β-аминоэтилсерная) кислота	Вода	1,0
Пирокатехин Продукт полимеризации ПЭИ с акриловой и метакриловой кислотами Прометрин	Этанол Вода Этанол	0,5 0,1
Далапон (α, α'-дихлорпропионовая кислота) * Дидициклогексиламина хромат Метиленовый голубой N-винил, 2-пиридилбензимидазол Диэтилдитиокарбамат натрия Ангидрид иодноватый	Вода	0,1
9-(3,4-диаминофенил)-10 метилакриладина иодид (ПМАИ-1) 9-(4-диметиламинофенил)-10 метилакридина иодид (ПМАИ-2)	Вода и этанол	0,5
* Водорастворимые иодсодержащие полимеры — ВРИП (иодполнгуанидин, иодполивинилпирролидон, иодполиэтиленмин, иодполивинилпиперидин)	Вода или этанол	

Продолжение табл. 3.3

Химическое соединение	Растворитель	Концентрация, %
Бензальацетон	Этанол	
Стронция иодид * Иодметансульфонат натрия * Тетрабутиламмония иодид * Тетрабутилфосфония иодид	Вода	0,1
4-Аминопиридин	Этанол	0,5
Полиноидиды	Вода	
* Диалкиламина нитробензоат (Диметиламин- <i>m</i> -нитробензоат, диэтиламин- <i>m</i> -нитробензоат, дибутиламин- <i>p</i> -нитробензоат, диэтиламин- <i>o</i> -нитробензоат)	Этанол или вода	0,4
2-Метил-5-окси-1,4-нафтохинон (плюмбагин)		0,1
** 5-бромбензтриазол ** Гексиламин 3,5-динитробензоат ** Пиперидин <i>m</i> -нитробензоат ** <i>N</i> -Децил-3-оксипиридин иодид	Вода	0,075
<i>N-p</i> -толил малеимид (ПТМИ) Бис (0,1-хлор, 3-бромизопропил) —3-хлор, 2-бромпропил фосфат (фламал)	Вода или этанол	0,25
Иода бромид	Этанол	

\* Возможно применение в качестве ингибиторов биокоррозии.  
\*\* Рекомендованы в качестве добавок в микровосковые составы.

Таблица 3.4

## Перечень фунгистатичных составов

Состав	Компонент	Концентрация, %
1	Имидазол Аммония бихромат Цинка 2,2'-меркаптобензимидазолят Вода	0,01 ... 1 0,1 ... 10 0,001 ... 0,1 Остальное

Продолжение табл. 3 4

Состав	Компонент	Концентрация, %
2	Тиомочевина Калия бифталат Вода	0,1 ... 1 0,1 ... 1 Остальное
3	Сафранин Т Хинальдин Вода	0,1 ... 1 0,1 ... 1 Остальное
4	Аммония бихромат Калия силикат Аммония пентаборат Вода	0,1 ... 1 0,1 ... 1 0,1 ... 1 Остальное
5	Аммония (натрия) бензоат Калий олеат Вода	0,1 ... 1 0,1 ... 1 Остальное
6	Натрия гексаметафосфат Имидазол дикарбоновой кислоты Аммония тетраборат Вода	0,06 ... 1,2 0,06 ... 1,2 0,06 ... 1,2 Остальное
7	Аммония адипинат (капронат) Олова хлорид Вода	0,1 ... 1 0,1 ... 1 Остальное
8	Водорастворимый полимер (поливинило- вый спирт — ПВС, ПВП и др.) Калия иодид Вода	0,1 ... 1 0,01 ... 0,1 Остальное
9	Гуанидина цитрат 1-(2-пиридилиazo)2-нафтол Вода	0,05 ... 0,5 0,05 ... 0,5 Остальное
10 *	Натрия фосфат Натрия нитрит Полиэтиленимин оксигетилированный	66 ... 74 25 ... 30 1 ... 4

Состав	Компонент	Концентрация, %
11 **	Цинка этилен-бисдитиокарбамат Метилловый эфир N-бензимидазол-2-карбамат (биоцин) Вода	0,02 ... 0,05 0,02 ... 0,05 Остальное
12 ***	Бария карбонат Ангидрид иодноватый Вода	90 ... 97 1 ... 2 Остальное
13 ***	Магния оксид Поливинилпирролидон Полигуанидин Вода	85 ... 89 0,05 .. 0,5 0,05 ... 0,5 Остальное
14	Рецептура СФ-2у (СФ-3) Вода	0,5 ... 2 Остальное
15	Натрия фенилантранилат Натрия метаборат Вода	0,01 ... 0,025 0,01 ... 0,025 Остальное

**Примечание.** Составы наносят на поверхности металлоконструкций погружением, щетками или кистями, напылением при температуре 15 ... 30 °С с последующей сушкой в течение 30 ... 60 мин

\* Состав предназначен для повышения биостойкости бетонных смесей. Вводят в качестве добавки 2,8 .. 4 %

\*\* Состав предназначен для дополнительной обработки поверхности микровосковых покрытий, наносят распылением аэрозоля.

\*\*\* Состав рекомендован в качестве вяжущего.

Таблица 3.5

Составы для удаления загрязнений биологической природы

Компонент	Концентрация, %, для состава					
	1	2	3	4	5	6
Гидрат окиси калия	—	—	—	1 ... 10	1 .. 10	—
Щавелевая кислота	3 ... 7,5	1 ... 5	1 ... 10	—	—	1 .. 10
Бензотриазол	0,5 ... 2,5	0,5 ... 2,5	—	—	—	—
Иодаллилу-ротропин	0,5 ... 2,5	0,5 ... 2,5	—	—	—	—
Этанол	—	50 ... 70	—	—	—	—
Вода	85 ... 95	28 ... 40	89,9 ... 99	89,9 ... 99	77 .. 92,9	77 ... 92,9
Эмульгатор ОП-7	1 ... 2,5	—	—	—	—	—
Водорастворимый полимер (ПВС, ПВП)	—	—	0,1 ... 1	0,1 ... 1	—	—
Синтанол ДС-10	—	—	—	—	5 ... 10	5 ... 10
Алкамон	—	—	—	—	1 ... 2	1 ... 2
Присадка С-5А	—	—	—	—	0,1 ... 1	0,1 ... 1

только те, которые отвечают вышеперечисленным требованиям в отношении микроорганизмов (биостатичность, длительность и эффективность защиты) и среды (отсутствие загрязнений). Более подробно методы защиты от биоповреждений рассмотрены в соответствующих разделах справочника.

### Список литературы

1. Андреюк Е. И., Козлова И. А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. Киев Наукова думка, 1977 162 с
- 2 Герасименко А. А. Методы защиты металлоконструкций от биокоррозии М.: ГОСИНТИ, 1980, вып. 17. 33 с.
- 3 Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений М.: Машиностроение, 1984. 111 с.
4. Герасименко А. А. О проблемах защиты конструкций от микробиологической коррозии и методах определения стойкости металлов

и покрытий к биоповреждениям//Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 426—431.

5. Горленко М. В. Положение грибов в системе органического мира//Сб. Эволюция и систематика грибов/Под ред. Н. С. Новотельнова. Л.: Наука, 1984, с. 5—9.

6. Елинов Н. П. Общие закономерности строения и развития микробов — продуцентов биологически активных веществ. Л.: Медицина, 1977. 288 с.

7. Ильичев В. Д., Бочаров Б. В., Горленко М. В. Экологические основы защиты от биоповреждений. М.: Наука, 1985, с. 232.

## Глава 4

### **Особенности моделирования процессов коррозии, старения и биоповреждений**

Для решения задач повышения долговечности машин, оборудования и сооружений большое значение имеет моделирование процессов коррозии, старения и биоповреждений.

Выявление повреждений на ранних стадиях или предпосылок к ним (диагностика), а также предвидение их развития (прогнозирование) позволит правильно оценить условия эксплуатации машин, оборудования и сооружений, определить эффективность применения методов и средств защиты и принять решение об их совершенствовании [4].

Приведенными ниже положениями целесообразно руководствоваться при проведении испытаний в лабораторных и природных условиях, проектировании и производстве новых образцов техники, а также при эксплуатации металлоконструкций в условиях воздействия факторов среды и при восстановлении их работоспособности при ремонте.

#### **4.1. Диагностика процессов коррозии, старения и биоповреждений**

Интенсивность развития процессов коррозии, старения и биоповреждений в условиях эксплуатации машин, оборудования и сооружений определяют факторы, классификация которых приведена ранее (см. табл. 1.1).

Одновременное действие нескольких факторов обычно усиливает коррозию и приводит к разрушению металло-

и покрытий к биоповреждениям//Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 426—431.

5. Горленко М. В. Положение грибов в системе органического мира//Сб. Эволюция и систематика грибов/Под ред. Н. С. Новотельнова. Л.: Наука, 1984, с. 5—9.

6. Елинов Н. П. Общие закономерности строения и развития микробов — продуцентов биологически активных веществ. Л.: Медицина, 1977. 288 с.

7. Ильичев В. Д., Бочаров Б. В., Горленко М. В. Экологические основы защиты от биоповреждений. М.: Наука, 1985, с. 232.

## Глава 4

### **Особенности моделирования процессов коррозии, старения и биоповреждений**

Для решения задач повышения долговечности машин, оборудования и сооружений большое значение имеет моделирование процессов коррозии, старения и биоповреждений.

Выявление повреждений на ранних стадиях или предпосылок к ним (диагностика), а также предвидение их развития (прогнозирование) позволит правильно оценить условия эксплуатации машин, оборудования и сооружений, определить эффективность применения методов и средств защиты и принять решение об их совершенствовании [4].

Приведенными ниже положениями целесообразно руководствоваться при проведении испытаний в лабораторных и природных условиях, проектировании и производстве новых образцов техники, а также при эксплуатации металлоконструкций в условиях воздействия факторов среды и при восстановлении их работоспособности при ремонте.

#### **4.1. Диагностика процессов коррозии, старения и биоповреждений**

Интенсивность развития процессов коррозии, старения и биоповреждений в условиях эксплуатации машин, оборудования и сооружений определяют факторы, классификация которых приведена ранее (см. табл. 1.1).

Одновременное действие нескольких факторов обычно усиливает коррозию и приводит к разрушению металло-

конструкций. Наиболее характерные группы факторов, влияние их на процессы разрушения материалов конструкций и возможные отказы техники показаны на рис. 4.1.

Обозначенные на рисунке процессы I ... VIII отражают воздействие следующих факторов: коррозии I —  $X_1 \dots X_{35}$ ; биоразрушения II —  $X_5, X_6, X_{14}, X_{15}, X_{21}, X_{22}, X_{24} \dots X_{35}$ ; старения III —  $X_7, X_9, X_{17}, X_{20}, X_{22}, X_{24}, X_{25} \dots X_{29}, X_{31}, X_{33}$ ; усталости IV —  $X_3 \dots X_7, X_{10}, X_{13}, X_{17}, X_{20}, X_{24}, X_{30}, X_{33}$ ; изнашивания V —  $X_3, X_6, X_8, X_{13}, X_{19}, X_{20}, X_{22}, X_{24}, X_{28}, X_{33}$ ; набухания VI —  $X_6, X_9, X_{21}, X_{24} \dots X_{27}, X_{31}, X_{34}$ ; размягчения VII —  $X_9, X_{21}, X_{24} \dots X_{27}, X_{31}, X_{34}$ ; отвердения VIII —  $X_{14}, X_{22}, X_{24} \dots X_{28}, X_{31}, X_{34}$ .

Как следует из рис. 4.1, сочетание факторов, способствующих развитию процессов, может быть различным, эффекты, вызываемые ими, также неодинаковы. На такой процесс, как коррозия, в самом общем виде влияют все факторы. Учесть их в моделях процесса практически невозможно без предварительной оценки степени воздействия каждого и выявления наиболее значимых из них.

Изучение факторов и умелое управление ими в целях повышения коррозионной стойкости или совершенствования методов защиты металлоконструкций от коррозии может дать большой эффект.

**Определение значимости факторов методом экспертных оценок.** Выявление значимости факторов — необходимое условие оценки опасности рассматриваемых процессов и установления эффективности применяемых методов защиты от них.

Каждому виду коррозионного разрушения металлов соответствует определенная группа факторов.

Из факторов ( $X_1 \dots X_{35}$ ) методом предварительного опроса ведущих специалистов выявлены группы основных факторов, влияющих на развитие коррозионных процессов: атмосферной, микробиологической, питтинговой, межкристаллитной коррозии (МКК) и коррозии под напряжением.

Первое место и соответственно ранг 1 присваивают наиболее значимому фактору, последнее место и ранг  $n$  — наименее значимому. Остальные факторы получают ранги

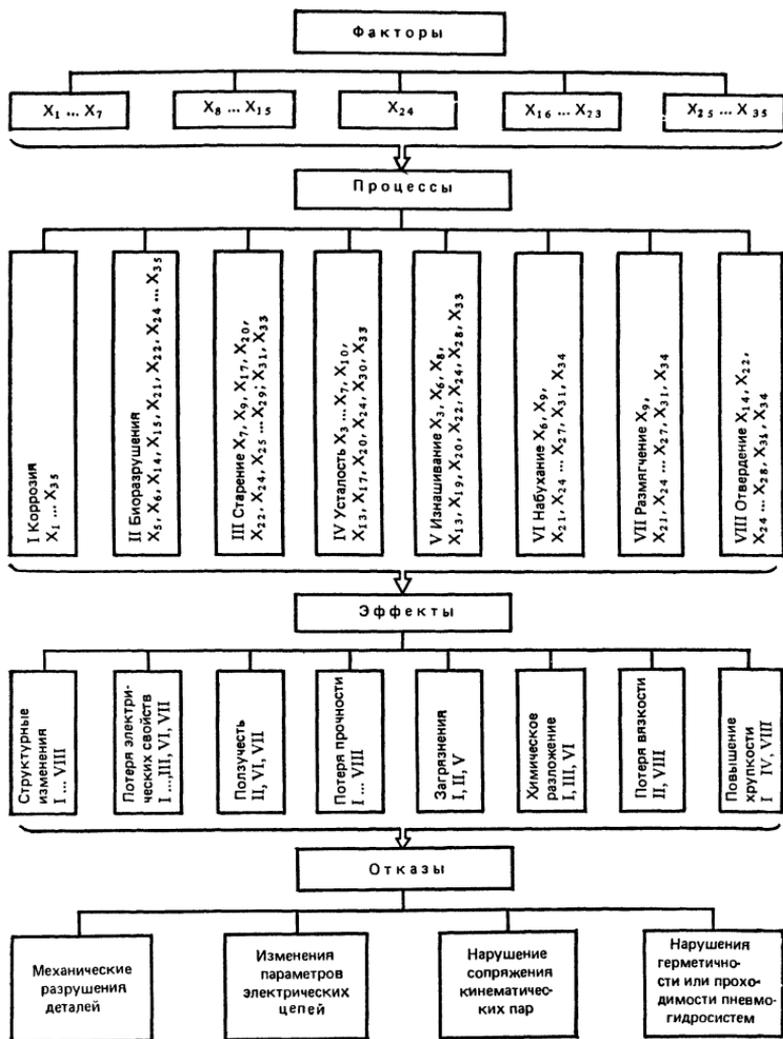


Рис. 4.1. Влияние факторов на процессы повреждения техники и возникающие отказы

от 2 до  $n - 1$ . Если трудно выделить фактор на  $i$ -е место, то факторам присваивается одинаковый ранг.

Ранжировка факторов также осуществлялась специалистами по проблеме коррозии.

Согласованность мнений специалистов оценивалась коэффициентом конкордации  $K_K$ , который изменяется от 0 (связи между ранжировками нет) до 1 (все эксперты дали одинаковую ранжировку).

Обработка первичных данных, показанных в табл. 4.1 (где приведена матрица априорного ранжирования факторов), заключается в следующем: суммируют число рангов  $a$  для каждого фактора по группе участников  $\sum_1^i a_{ij}$ , где  $j$  — число специалистов; затем определяют среднюю сумму рангов для каждого фактора и  $\bar{\sum} a_{ij}$ ; находят отклонение суммы рангов каждого фактора от средней суммы рангов:

$$\Delta S_i = \left| \sum a_{ij} - \bar{\sum} a_{ij} \right|.$$

Сумма квадратов отклонений по всем факторам

$$S = \sum \Delta S_i^2.$$

Для каждой строки с повторяющимися рангами подсчитывают коэффициент повторения  $K_{T_i}$ :

$$K_{T_i} = 12^{-1} \sum (T_i^3 - T_i),$$

где  $T_i$  — число повторений каждого ранга в строке.

Коэффициент координации

$$K_K = \frac{S}{12^{-1} 7^2 (n^3 - n) - 9 \sum K_{T_i}}.$$

Неслучайный характер согласия мнений специалистов проверяется с помощью статистического критерия  $\chi^2$  Пирсона:

$$\chi_p^2 = \frac{S}{12^{-1} j n (n + 1) - (n - 1)^{-1} \sum K_{T_i}}.$$

Найденные расчетные значения  $\chi_p^2$  сравнивают с табличными  $\chi_{\tau}^2$  для числа степеней свободы  $n - 1$  и уровня значимости 0.

Если  $\chi_p^2 < \chi_{\tau}^2$ , гипотезу о неслучайности согласования мнений специалистов не отвергают.

Таблица 4.1

## Экспертные оценки процессов коррозии

Вид коррозии	Номер фактора	$\sum a_{ij}$	$\Delta S_i$	$\Delta S_i^2$
Атмосферная — $\kappa_1$	5	43,5	12	144
	6	42,5	11	121
	8	54	22,5	506,25
	9	58	26,5	702,25
	15	39	7,5	56,25
	24	26,5	5	25
	26	12,5	19	361
	27	15	16,5	272,25
	28	11	20,5	420,25
	35	22,5	9	81
Микробиологическая — $\kappa_2$	6	44	10	100
	9	55	21	441
	15	51	17	289
	22	51	17	289
	25	27,5	6,5	42,25
	26	29	5	25
	27	17	17	289
	28	7	27	739
	31	22,5	11,5	132,25
	35	26	8	64
Питтинговая — $\kappa_3$	3	44,5	11,5	132,25
	4	51,5	18,5	342,25
	5	19	14	196
	6	19	16	156
	20	54	21	441
	24	33	0	0
	27	22	11	121
	28	10	23	529
	34	21	12	144
	35	26	7	49
Межкристаллитная — $\kappa_4$	3	16	17	289
	4	8	25	625
	5	58	17	289
	16	44	11	121
	17	20,5	12,5	156,25
	20	16,5	16,5	272,25
	24	53	20	400
	27	31	2	4
	29	54	21	441
	34	35	2	4

Продолжение табл 4 1

Вид коррозии	Номер фактора	$\sum a_{ij}$	$\Delta S_i$	$\Delta S_i^2$
Коррозия под напряжением — $k_5$	7	28,5	4,5	18,25
	10	48	15	225
	13	8,5	24,5	600,25
	23	41	8	64
	24	47,5	24,5	600,25
	27	26,5	6,5	42,25
	29	57	24	576
	30	28,5	4,5	18,25
	33	31	2	4
	34	13,5	19,5	380,25

Коэффициенты конкордации мнений специалистов для рассматриваемых видов коррозии составляли:  $K_{k_1} = 0,95$ ,  $K_{k_2} = 0,87$ ,  $K_{k_3} = 0,74$ ,  $K_{k_4} = 0,89$ ,  $K_{k_5} = 0,74$ . Найденные значения критерия Пирсона, соответственно  $\chi_{p_1}^2 = 50,7$ ,  $\chi_{p_2}^2 = 47,0$ ,  $\chi_{p_3}^2 = 40,3$ ,  $\chi_{p_4}^2 = 48,5$ ,  $\chi_{p_5}^2 = 40,2$ , больше табличных [11]  $\chi_{\tau}^2 = 16,9$  при  $\alpha = 0,05$  и  $n = 9$ , что характеризует неслучайность согласования мнений специалистов.

Полученные результаты позволили выявить группы факторов, оказывающих наибольшее влияние на процессы коррозии: для  $k_1$  — это характер загрязнения, толщина и равномерность водной пленки, pH раствора; для  $k_2$  — характер загрязнения, pH раствора, солнечная радиация, воздухообмен, температура; для  $k_3$  — характер загрязнения, гетерогенность поверхности, характер контакта с агрессивной средой, pH раствора; для  $k_4$  — структура металла, содержание компонентов в сплаве, технологические особенности обработки, фазовый состав; для  $k_5$  — концентрация напряжений, характер контакта с агрессивной средой, pH раствора.

При установлении значимости факторов коррозии методом парных сравнений эксперт легко находит оценки предпочтения.

Этот подход рекомендован для широкого применения при исследовании атмосферной коррозии (35 факторов) [2, 6].

Группу факторов по существенности их влияния на процесс коррозии определяли следующим образом. Имея последовательность средних оценок факторов коррозии, в порядке уменьшения проверяли гипотезы:

рабочую — при  $\bar{S}_i = \bar{S}_1$ ,  $a_i^2 \neq a_1^2$ ;

альтернативную — при  $\bar{S}_i < \bar{S}_1$ .

Значения критерия Стьюдента  $t'$  находили из выражения:

$$t' = (\bar{S}_1 - \bar{S}_i) [(n - 2)^{-1} (a_1^2 - a_i^2)]^{-1/2}$$

и таблиц  $t_{a_{кр}}$ .

При  $t' < t_{a_{кр}}$  применяется рабочая гипотеза, при  $t' \geq t_{a_{кр}}$  — альтернативная.

При первом отклонении от рабочей гипотезы определение состава первой группы наиболее влияющих факторов заканчивают. Последующие группы находят аналогично до окончания перебора всех факторов.

Таким образом, группы факторов устанавливают объективно на основе критериальных характеристик каждого из них.

#### 4. 2. Классификация методов моделирования

Классификация методов моделирования основана на материалистическом понимании модели как средства отражения и воспроизведения той или иной части действительности с целью ее более глубокого познания. С этой точки зрения модели делят в зависимости:

от целей и метода воспроизведения, т. е. от решаемых задач и средств, с помощью которых строят модель;

от характера объектов, которые воспроизводят в моделях. Таким образом модели можно классифицировать по форме и содержанию.

Различают модели по следующим признакам [1]:

целевому назначению, методам описания, полноте подобия, воспроизводимым свойствам оригинала, физической природе, методу построения и составу, видам решаемых задач.

Целевое назначение — один из основных признаков, который определяет тип и структуру модели. На рис. 4 2 подклассы расположены по степени возрастания слож-

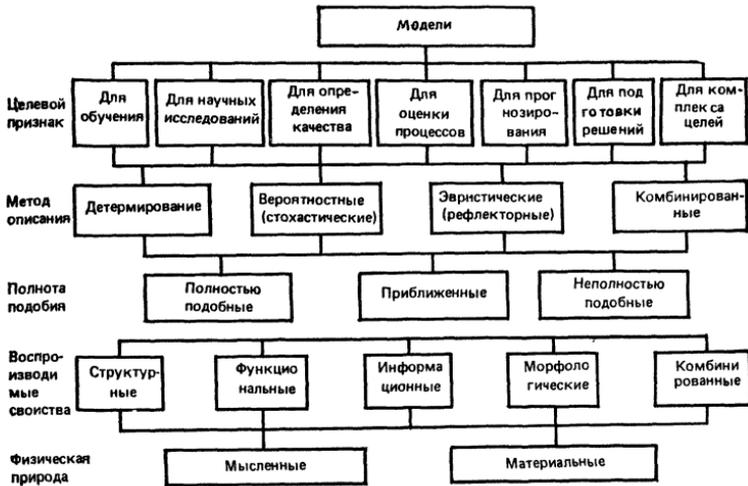


Рис. 4.2. Классификация моделей по назначению, методам описания, полноте подобия и воспроизводимости

ности. Модели оценки процессов предназначены для выполнения особенностей их развития, возможностей сравнения кинетических характеристик, осуществления прогноза, подготовки решения и др.

По методам описания модели могут быть детерминированными и вероятностными. Первые описывают процесс с однозначно определенными причинами и следствиями. Вторые — приближенно на основе усреднения данных случайных явлений. Эвристические модели формируют с использованием технических средств и группы лиц, обладающих определенным интеллектуальным уровнем. Такой метод моделирования используют при формировании новых идей, разработке долгосрочных прогнозов и т. п. Смешанные модели содержат комбинации перечисленных классов.

По полноте подобия моделирование может быть полным, неполным и приближенным. При полном моделировании процессы, характеризующие изучаемое явление, подобно изменяются во времени и в пространстве. При неполном моделировании основные процессы подобны частично или во времени, или в пространстве. Для рассматриваемых явлений разрушения конструкций техники под воздей-



Рис. 4.3. Классификация мысленных моделей по методам построения и составу

ствием факторов коррозии, старения и биоповреждений модели должны быть подобны во времени. Более часто используют приближенное моделирование, при котором учитывают не все, а наиболее значимые факторы.

По воспроизводимым свойствам оригинала модели подразделяют на структурные, функциональные, информационные, морфологические и комбинированные. Первые имитируют структуру оригинала статической или динамической системы, вторые — работу оригинала. Пример функциональных моделей — «черный ящик». Информационные модели позволяют производить оценку неопределенности функциональных моделей, а морфологические — объединять их и систематизировать с учетом результатов, полученных при составлении информационных моделей. Комбинированные модели учитывают элементы рассмотренных.

По физической природе модели подразделяют на два основных подкласса: мысленные и материальные.

Мысленные модели по составу подразделяют на образные (иконические), знаковые (символические) и смешанные (образно-знаковые). Классификация их показана на рис. 4.3.

Пример использования образных моделей дан при рассмотрении экологических аспектов активной защиты

от биоповреждений (часть 10). Представляют интерес модели метасистемы «человек—природа» и взаимосвязи процессов повреждений техники при воздействии факторов среды и эксплуатационных нагрузок с учетом содержания суперглобальных гипотетических моделей В. И. Вернадского. Ранее модели такого типа были разработаны для характеристики исследований биоцидов и определения основных направлений подавления или стимулирования процессов развития микроорганизмов [3]. Из знаковых моделей наиболее широкое применение получили структурные формулы в химии, их мы широко используем при описании активных веществ, используемых в качестве ингибиторов коррозии металлов, старения полимеров и эффективных биоцидов. В последнее время во всех областях знаний используют логико-математические модели. Такие модели нашли применение при описании отдельных процессов повреждаемости материалов конструкций техники и сооружений в условиях воздействия факторов среды. Многочисленные эмпирические зависимости, характеризующие процессы коррозии, старения и биоповреждений, являются по существу моделями-аналогами. Аналитические зависимости кинетики отдельных процессов следует рассматривать как модели-описания. Модели, обобщающие теоретические посылки и экспериментальные зависимости и позволяющие прогнозировать процессы, объединяющие частные аналитические зависимости, относят к комбинированным.

Логико-математическая модель указанного типа в общем случае определена как система математических отношений, связывающих характеристики состояний процесса с его параметрами, исходной информацией и начальными условиями. При оценке значимости факторов, воздействующих на рассматриваемые процессы, были использованы модели интерпретации в виде алгоритмов. Реализация их на ЭВМ может быть определена как предметно-математическая модель.

Уровень развития вычислительной техники позволяет получить логико-математические модели сложных физических процессов, в том числе характеризующих разрушение объектов при воздействии факторов среды. Исследование таких моделей позволяет достаточно полно

отразить основные свойства реального объекта, глубже понять природу явлений, уменьшить число дорогостоящих физических экспериментов.

Моделирование на ЭВМ физических процессов включает значительный объем исследований физических и предметно-математических моделей (постановка задачи), методов вычисления, программирования и обработки результатов расчета. Упомянутые работы аналогичны экспериментальным, которые также включают: программу эксперимента, выбор оборудования, выполнение контрольного эксперимента, проведение серии опытов, получение зависимостей при обработке данных. В связи с этим проведение комплексных расчетов следует рассматривать как эксперимент, проводимый на ЭВМ, или вычислительный эксперимент.

Сравнивая вычислительный эксперимент с физическим, следует отметить, что он обычно дешевле физического, требует меньше времени, позволяет получить не только качественные характеристики изучаемых явлений, но и обнаруживать новые свойства, о которых не было известно ранее.

Вычислительный эксперимент в физических исследованиях [13] характеризуется следующими этапами (рис. 4.4): выбор физической приближенной и формирование логико-математической модели, как задача исследования явления; выбор дискретной модели, аппроксимирующей исходные данные (построение схемы, разработ-



Рис. 4.4. Схема вычислительного эксперимента

ка вычислительного алгоритма, решение аналитических уравнений); создание программы вычислительного алгоритма; проведение расчета и обработка полученной информации; анализ результатов, сравнение с физическим экспериментом; принятие решения.

На этом обычно работы не заканчивают. Необходимо внесение изменений в модель (1), вносят корректировки в этапы (2) и (3), проводят новый расчет. Этот цикл может повторяться с различными уточнениями.

С точки зрения программной реализации вычислительного эксперимента, наиболее существенны такие особенности метода, как многомодельность и многовариантность. Они проявляются прежде всего в том, что основная работа приходится не на выполнение первого эксперимента, а на многократное повторение описанного цикла. Характерные особенности метода состоят также в том, что при уточнении программ очередного цикла предыдущие не отбрасываются и могут быть использованы впоследствии для других расчетов. В процессе работы таким образом создается значительный объем программного фонда. При этом возникают трудности в его систематизации, хранении и использовании. Преимущество в том, что любой вычислительный эксперимент практически никогда не начинается с нуля, а ведется на базе имеющегося программного фонда.

Материальные (физические) модели широко используют в методологии исследований коррозии, старения и биоповреждений техники и сооружений. Трудно представить, что без их построения с достаточной степенью достоверности работали бы мысленные модели. С другой стороны материальные (действующие, вещественные) модели неразрывно связаны с мысленными (воображаемыми), так как прежде чем изготовить объект, его мысленно представляют, теоретически обосновывают и рассчитывают.

Материальные модели подразделяют на ряд групп (рис. 4.5).

Натурные модели представляют наиболее объемную группу моделей, включающую как объекты естественного происхождения, так и объекты, полученные в результате деятельности человека.

Физические модели представляют важнейшую группу материальных моделей. Они имеют физическую природу

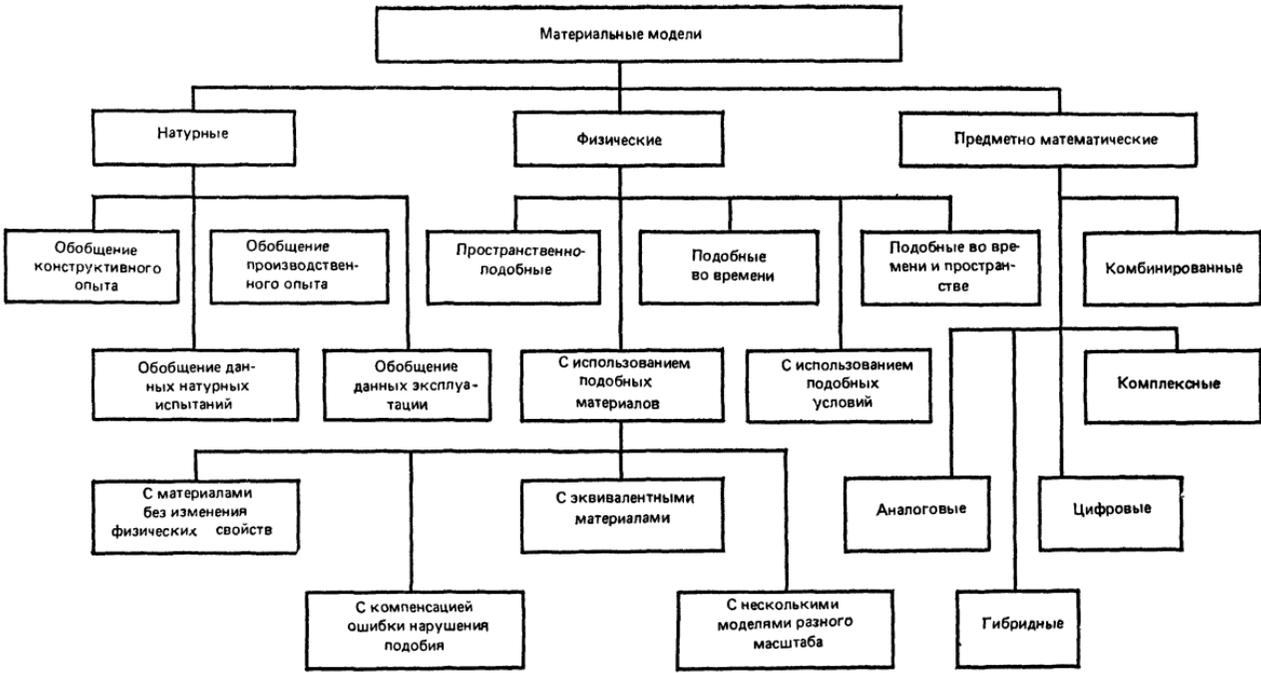


Рис. 4.5. Классификация материальных моделей по методам построения и составу

и в основном должны соответствовать оригиналу. Отличия их от последнего масштабами параметров и величин, а также видом моделирующих свойств.

Физические модели могут отражать пространственные характеристики объекта. В этом случае обязательно выполнить условие их геометрического подобия. Это макеты установок, машин, сооружений, пространственные модели работы участков и узлов конструкций.

Физические модели, подобные во времени, создают для исследования кинетики процессов коррозии, старения, биоповреждений, получения характеристик, выражающих сущность изучаемых явлений, сокращения времени эксперимента. Основное условие при этом — физическое подобие модели и объекта, предполагающее идентичность или сходство физической природы и тождественность кинетических характеристик. Получили распространение модели на базе использования эквивалентных материалов. Возможно также ужесточение условий проведения эксперимента без изменения физико-химических свойств среды [9, 12].

Предметно-математические модели образуют одну из важнейших групп. К ним относят системы, не имеющие с объектом одной и той же физической природы и не имеющие с ним физического и геометрического подобия. В этом случае отношение между моделью и объектом рассматривают как аналогию. Аналогия может быть структурной или функциональной. Выражается это идентичностью систем уравнений. Предметно-математические модели в отличие от мысленных (абстрактных) требуют материального воплощения, а в отличие от физических — их создают на базе элементов иной физической природы, чем оригинал. Предметно-математические модели могут быть прямой и не прямой аналогии. По характеру представления переменных в математических моделях различают модели аналоговые (вычислительные машины непрерывного действия — АВМ) и цифровые (машины дискретного действия — ЭВМ). Существуют комбинированные аналого-цифровые машины.

Логико-математические модели по отношению к предметно-математическим — модели-описания и, наоборот, предметно-математические представляют предметные интерпретации логико-математических.

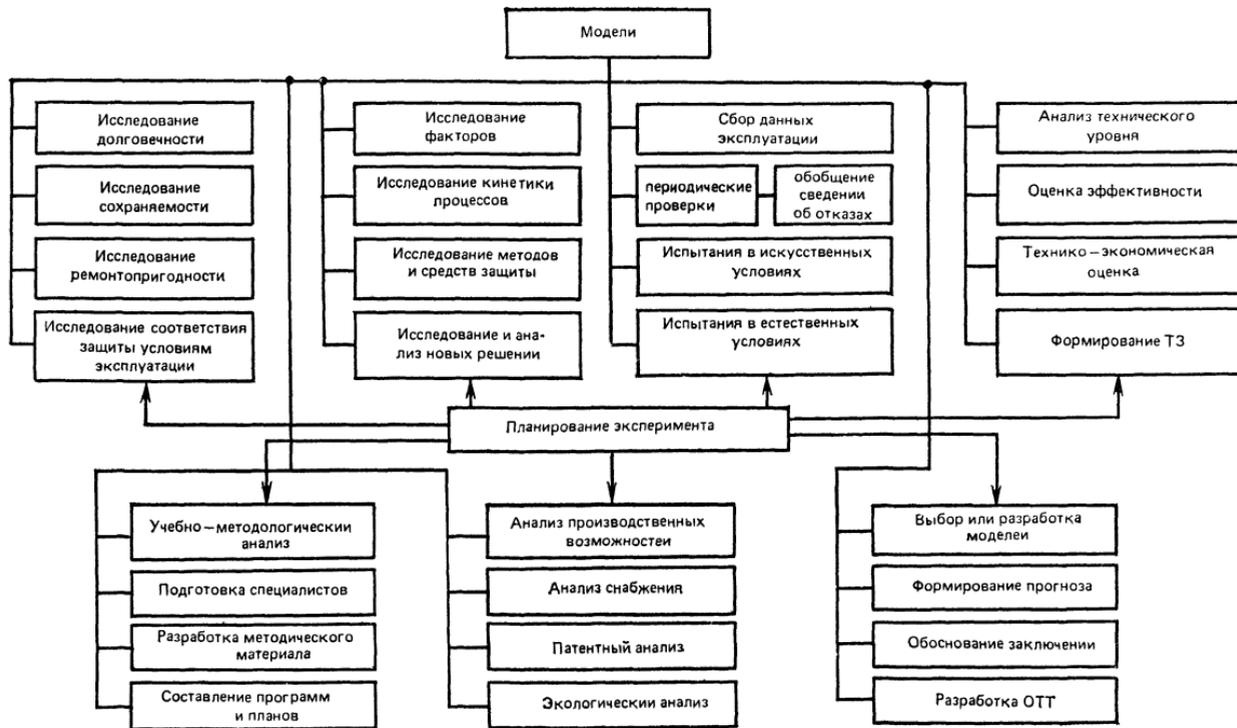


Рис. 4.6. Классификация моделей по видам решаемых задач

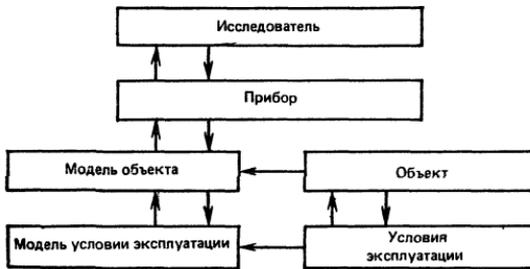


Рис. 4.7. Схема эксперимента на модели объекта

Классификация моделей по видам решаемых задач приведена на рис. 4.6.

Моделирование — метод изучения реального объекта, и основан он на применении промежуточного (вспомогательного) объекта-модели, который должен по определенным параметрам соответствовать реальному объекту и на некоторых этапах исследования заменять его, обеспечивая получение необходимой информации.

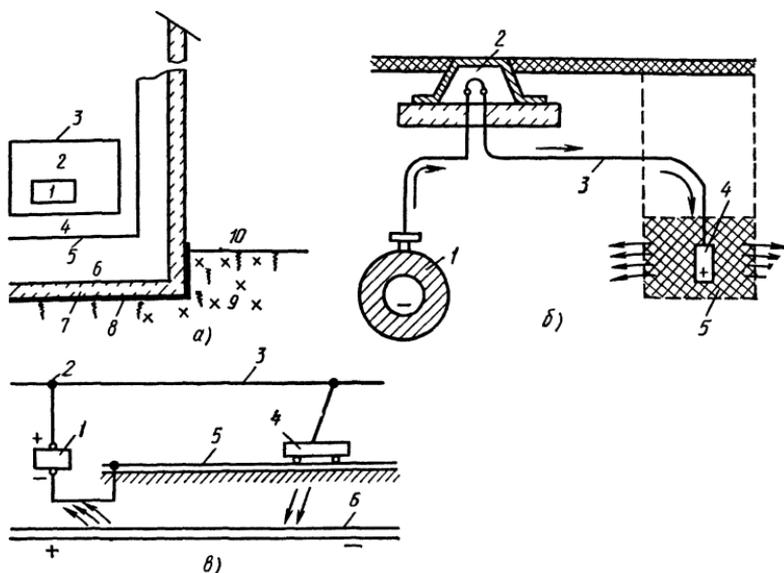
Любой эксперимент предполагает использование модели. Модель в эксперименте имеет двойное значение: это — объект исследования и экспериментальное средство. Для эксперимента характерны следующие операции: переход от объекта к модели (моделирование); экспериментальное исследование модели; переход от модели к объекту (перенос результатов моделирования).

Модель входит в эксперименты, замещая не только объект, но и условия, в которых он исследуется (рис. 4.7).

При моделировании усиливается теоретическая сторона исследования. Научно-методическая основа формирования моделей — теория подобия, которая дает возможность установить наличие подобия и разработать способы его получения.

Подобие объектов заключено во взаимно-однозначном соответствии между двумя объектами, при котором функции перехода параметров, характеризующих один из объектов, к соответствующим параметрам другого известны, а математические описания их могут быть преобразованы в тождественные.

Подобными считают такие физические системы, у которых все характеризующие параметры: векторные вели-



**Рис. 4.8. Примеры материальных моделей комплексного типа:**

- a* — хранение радиоэлектронной аппаратуры в отапливаемых помещениях:  
 1 — элемент прибора, 2 — среда в приборе, 3 — корпус прибора, 4 — среда в изделии, 5 — корпус изделия, 6 — среда в хранилище, 7 — строительное сооружение—хранилище, 8 — изоляция от влаги грунта, 9 — внешняя среда—грунт, 10 — внешняя среда — воздух,  
 б — осуществление протекторной защиты  
 1 — сооружение, 2 — контрольный пункт, 3 — электропровод, 4 — протектор, 5 — наполнитель (обмазка),  
*a* — возникновение блуждающих токов в зонах действия постоянного тока:  
 1 — тяговая подстанция, 2 — питающий пункт, 3 — контактная сеть, 4 — отсасывающий пункт, 5 — рельсовая сеть, 6 — сооружение

чины геометрически подобны, а скалярные — пропорциональны в соответствующих точках пространства и соответствующие моменты времени.

Подробнее методика применения теории подобия при моделировании описана ранее. Примеры материальных моделей комплексного типа показаны на рис. 4.8.

Модель суперглобального типа, обобщающая мысленные модели смешанного типа с материальными комплексными моделями, разработана и неоднократно использована при решении задач теоретического, методического и прикладного характера применительно к проблемам коррозии, старения и биоповреждений [3].

Эта модель реализует системный подход к решению проблем коррозии, старения и биоповреждений в любых их проявлениях и на различных этапах создания и эксплуатации конструкций техники и сооружений. В следующей главе рассмотрим его несколько подробнее.

#### 4.3. Моделирование процессов коррозии, старения и биоповреждений

В процессе эксплуатации машин, оборудования и сооружений решают задачи, касающиеся оценки фактического состояния и прогнозирования его изменения с целью своевременного принятия мер по предотвращению отказов и выявлению запасов технического ресурса.

Если определение текущего коррозионного состояния в основном ведут по результатам непосредственной оценки коррозионных эффектов и вызванных последствий, то прогнозирование, опираясь на опытные данные, предполагает выработку гипотез, позволяющих установить ход развития коррозионных процессов и изменения технического состояния объекта в будущем. В обоих случаях используют физическое и математическое моделирование.

Физическое моделирование для оценки состояния объекта и прогнозирования развития коррозионных процессов имеет ограниченные возможности и применимо для решения отдельных частных задач.

Более общее, универсальное — математическое моделирование, возможности которого по существу неисчерпаемы.

Ниже рассмотрены общие принципы разработки математических моделей и их использования для оценки развития процессов, влияющих на допустимые сроки эксплуатации машин, оборудования и сооружений.

Моделирование процессов предполагает создание логического, аналитического, графического или какого-либо иного описания процесса, соответствующего реальному и позволяющего анализировать и оценивать динамику его развития в зависимости от конкретных условий. Вид описания во многом определен предназначением разрабатываемой модели и наличием статистического материала, дающего возможность оценить степень приближения модели к реально протекающему процессу. Напри-

мер, для модели, отражающей зависимость коррозионного процесса от времени, протекающего в стационарных условиях, нужно иметь статистический материал по глубине коррозии  $l_k$ . Последнюю можно выразить аналитически в виде функции времени и тем самым получить простейшую для решения данной задачи модель вида:

$$l_k = v_0 \tau,$$

где  $v_0$  — начальная скорость коррозии;  $\tau$  — время.

Если необходимо оценить изменение состояния объекта по степени коррозии деталей, протекающей в нестационарных условиях эксплуатации, то требуется создать более сложную модель, позволяющую найти зависимость показателей оценки коррозионного состояния от факторов ( $X_1 \dots X_{35}$ ), определяющих характер развития коррозионных процессов.

С учетом требований воспроизводимости при исследовании создают функциональные, информационные и морфологические модели, на их основе строят полные модели [5]. Схема моделирования показана на рис. 4.9.

Различают полное, неполное и приближенное моделирование. Полное моделирование проводят с учетом соотношения

$$m = \mu M_0,$$

где  $m$ ,  $\mu$ ,  $M_0$  — соответственно матрицы параметров модели, коэффициентов и параметров оригинала. При неполном моделировании модель подобна функции от оригинала:

$$m = \mu M; M = \rho (M_0 x, \tau),$$

где  $\rho$  — некоторая система функции от параметров оригинала;  $x$  — пространственные координаты.

Приближенное моделирование учитывает только наиболее существенные факторы процесса коррозии:

$$\begin{cases} m = \mu M; \\ M = \text{sub } M_0. \end{cases}$$

По составу модели могут быть физическими, математическими, с натурными элементами и смешанными.

Физические модели строят по методам подобия, аналогии, включения взаимосвязанных разнородных эле-

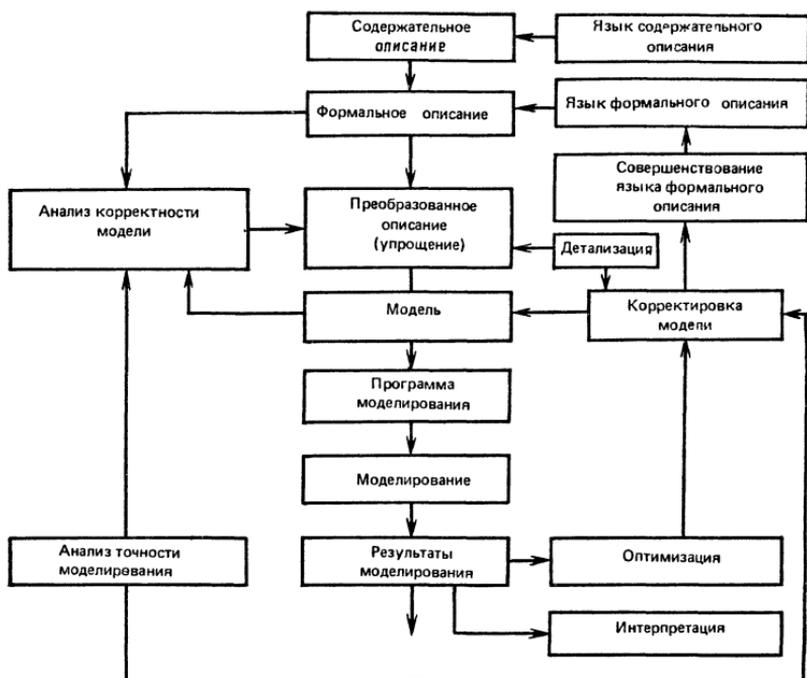


Рис. 4.9. Схема моделирования

ментов. Они позволяют воспроизводить процесс коррозии в лабораторных условиях.

Математические модели отражают реально протекающие коррозионные процессы с помощью математических уравнений и их графических изображений, в виде набора табличной информации и номограмм, блок-схем, описаний многоуровневых систем с вертикальным и горизонтальным взаимодействием уровней иерархии, матрицы решений (кибернетические модели, также построенные по блочному принципу). Сюда же относят алгоритмические описания, которые используют для представления модели объекта, не имеющего аналитического описания, или при подготовке последнего для программирования на ЭВМ. Программное описание модели коррозионного процесса пригодно непосредственно для ввода в ЭВМ. Модель при этом выполнена обычно в кодах машины или на одном из алгоритмических языков. В последнем случае алгоритми-

ческая форма математического описания и программное описание могут совпадать.

Разновидностью графического представления математических моделей являются графы, особенно в виде деревьев цели. Они успешно используются при прогнозировании.

Кибернетические модели могут быть простыми и полными. К простым относят статические модели, не учитывающие изменения факторов коррозии во времени, и динамические, задача которых — получение динамических характеристик, т. е. установление связи между факторами при изменении их во времени [7]. Согласно основной задаче кибернетики — управлению системой в целом, полные модели коррозионных процессов должны включать главные влияющие факторы, ограничения и связи между ними. Кроме этого, для определения эффективности методов защиты от коррозии такие модели содержат критерии и функции оптимальности.

Модели с натурными элементами имеют технические устройства (блоки, средства исследования процессов и комплексы в полном составе).

Смешанные по составу модели содержат комплексные средства и хронизатор процесса моделирования. Они нужны для исследований применения объекта по назначению. При этом коррозия выступает как один из факторов, снижающих вероятность выполнения задачи по использованию объекта.

Кроме того, по методу описания модели коррозионных и других процессов могут быть детерминированными, вероятностными (стохастическими), эвристическими и смешанными.

Детерминированная модель задана в виде логических, алгебраических, дифференциальных уравнений или их решений (записанных как функции времени), а также экспериментальных данных, полученных в натуральных условиях и при проведении ускоренных коррозионных испытаний.

Вероятностную модель строят на основании операции со случайными числами, когда характер процесса коррозии не известен.

Эвристическую модель формируют на основе гипотез, учитывающих возможные направления развития про-

цесса коррозии. Смешанная модель содержит комбинации упомянутых моделей. Последние два метода описания моделей при исследовании процессов коррозии используют редко. Их реализация целесообразна при анализе вариантов защиты от коррозии сложных систем. Наиболее часто при исследовании и диагностике процессов коррозии применяют детерминированные модели. Определение фактических значений скорости коррозионного процесса и изменения скорости составляет предмет исследования кинетики коррозионных процессов и является целью их моделирования. Обычно под скоростью коррозии понимается средняя скорость  $V_{\text{ср}}$  протекания коррозионного процесса:

$$V_{\text{ср}} = \tau^{-1} \sum_1^n l_{k_i},$$

где  $l_{k_i}$  — коррозионный эффект в данный момент времени.

Действительная скорость коррозионного процесса существенно отличается от средней и имеет характерные особенности, которые нельзя не учитывать в условиях эксплуатации, особенно при прогнозировании коррозионной опасности.

Коррозионный процесс всегда начинается с поверхности металла и характеризуется развитием в глубину. Последнее в силу различных причин, рассмотренных выше, не может быть равномерным. Изменение глубины коррозии можно представить в виде аналитической модели:

$$l_k = l_{k_{\text{н}}} [1 - \exp(-\tau/k_{\tau})], \quad (1)$$

где  $l_{k_{\text{н}}}$  — глубина коррозии в начале установившегося процесса;  $k_{\tau}$  — постоянная величина, для частного случая коррозии.

Действительную скорость  $V_{\text{д}}$  коррозионного процесса находят при дифференцировании:

$$V_{\text{д}} = V_0 \exp(-\tau/k_{\tau}). \quad (2)$$

Модели (1) и (2) описывают лишь часть коррозионного процесса (область определенных значений  $l_{k_{\text{н}}}$ ). Для выражения действительной скорости коррозионного процесса в целом от нулевого значения эмпирическим путем определена аналитическая модель [16]:

$$V(\tau) = V_{\text{к}}(\tau) = V_{\text{дт}}(k_1\tau^2 + k_1\tau + k_1'')^{-1}, \quad (3)$$

где  $k_1$ ,  $k_1'$ ,  $k_1''$  — постоянные величины, обратные соответственно глубине проникновения коррозии в металл, скорости и ускорению коррозионного процесса.

Анализ модели (3) показывает, что скорость коррозии — сложная нелинейная функция, непрерывно меняющаяся во времени. В первоначальный момент она всегда равна нулю (что характеризует инертность коррозионного процесса), затем возрастает и убывает. Максимум ее должен совпадать с точкой перегиба апериодической кривой, обозначающей рост глубины коррозии; со временем может быть выражена определенной установившейся величиной.

Использование в расчетах средней скорости коррозии, по существу фиктивной величины, исключает возможность анализа кинетики коррозионного процесса и не позволяет осуществлять его диагностику и прогнозирование. То же можно сказать и в отношении средних скоростей других процессов.

В последнее время при построении математических моделей различных физических процессов успешно применяют метод идентификации, заключающийся в построении модели процесса по первичной информации, получаемой в условиях эксплуатации.

Эта модель может быть представлена выражением

$$I_{\kappa}(\tau) = A_0 x(\tau).$$

При этом определяют приближенное значение линейного оператора  $A_0$ .

Особенно важен при определении математических моделей вопрос адаптации. Модели, построенные по информации о начальном процессе, могут приводить к ошибочным выводам о коррозионной ситуации. Для исключения таких ошибок применяют адаптивные модели, позволяющие осуществлять их корректировку в требуемый момент времени в соответствии с изменяющимися условиями [8].

При разработке моделей коррозионных процессов важно установить оптимальный алгоритм, обеспечивающий получение модели требуемого качества с минимальными затратами сил и средств при максимальном использовании накопленного опыта. Как видно из схемы (см. рис. 4.9),

процессе моделирования разбит на несколько взаимосвязанных этапов.

На первом этапе намечают цели и задачи исследований с помощью модели, оценивают имеющуюся информацию о подобных процессах и возможность формализации описываемых моделью процессов, выбирают тип модели. По существу первый этап определяет возможности будущей модели процесса коррозии, старения и биоповреждений.

На втором этапе строится сама модель, позволяющая полно учесть совокупность факторов, влияющих на процесс, сложность взаимодействия факторов между собой. Если процесс удастся описать аналитическими уравнениями, то получают полную детерминированную модель. Если такой возможности не представится, то следует переходить на вероятностное описание и строить стохастическую модель.

На третьем этапе модель корректируют. Это вызвано следующими причинами. При предварительном исследовании процесса коррозии с помощью модели может сказаться недостаточность математического аппарата и вычислительной техники для полного решения задачи. Возникает необходимость разумного упрощения модели с оценкой ее возможностей. При формализации отдельных связей используют либо зависимости, применявшиеся ранее при анализе родственных процессов, либо статистические данные, полученные при обработке сведений об отдельных экспериментах с подобными машинами или с их деталями. Естественно, в этих случаях степень приближения результатов, установленных с помощью модели, к реальным достоверным значениям, может быть недостаточной. Целью корректировки и является необходимое совпадение результатов. И, наконец, в процессе предварительного анализа может выявиться слабая чувствительность модели к изменению отдельных факторов, существенно влияющих на процесс, или чрезмерная чувствительность к факторам второстепенным. В этом случае приходится уточнять формализованное описание составляющих процесса и связи между факторами.

На завершающем четвертом этапе оценивают точность моделирования в целом, конкретизируют возможности модели и вырабатывают рекомендации по ее использованию.

Как правило, в процессе использования модели периодически корректируют либо автоматически, если модель обладает высокой адаптивностью, либо по рассмотренному выше алгоритму.

Периодическая корректировка особенно важна для прогностических моделей, ибо степень соответствия модели реальному процессу на момент начала прогноза непосредственно влияет на его точность.

#### **4.4. Прогнозирование развития процессов**

Прогноз — это вероятностное суждение о состоянии какого-либо объекта (процесса или явления) в определенный момент времени в будущем, например, о состоянии объекта относительно коррозии, старения и биоповреждений. Применительно к рассматриваемому вопросу прогнозирование — процесс формирования признаков о развитии рассматриваемых процессов.

Модель, полученная описанными методами и используемая для прогноза, называется прогностической. Она должна удовлетворять следующим требованиям:

соответствовать предусмотренной полноте, адаптивности и эволюционности, позволять вводить изменения и добавления для последовательного приближения к необходимой точности;

быть достаточно абстрактной для возможности варьирования требуемым числом факторов и обеспечивать достоверность полученных результатов;

иметь ограничения по времени решения задачи для достижения быстрых результатов — при краткосрочном прогнозировании и исключать большие затраты машинного времени — при долгосрочном прогнозировании или оценке результатов прогноза;

быть ориентированной на реализацию с помощью известных технических средств и строиться с использованием установившейся терминологии;

обеспечивать получение полезной информации о процессе в плане поставленной задачи исследования;

предусматривать возможность проверки ее истинности, соответствия реально протекающим процессам коррозии, старения и биоповреждений. Принципы и правила, опре-

деляющие общие свойства моделей, изложены в специальной литературе [15].

В зависимости от числа переменных, входящих в описание модели на стадии анализа, объекты прогнозирования делят по масштабности на сублокальные (1 ... 3 фактора), локальные (4 ... 14 факторов), субглобальные (15 ... 35 факторов), глобальные (с числом значимых переменных 36 ... 100) и суперглобальные (более 100 факторов) [14].

Процессы коррозии, старения и биоповреждений как объекты прогнозирования в основном относят к первым трем классам. В частности, атмосферная коррозия, как было показано, — субглобальный объект прогнозирования [2].

Кроме масштабности, на метод прогнозирования влияет сложность объекта:

сверхпростые — это объекты с отсутствием существенных взаимосвязей между переменными. Для них прогнозы могут строиться последовательным анализом независимых переменных  $X_i$  (факторов), составляющих описание объектов в любой масштабности;

простые — в описании которых содержатся парные взаимосвязи между переменными. В этих случаях прогнозы создают на моделях парных регрессий, несложных экспертных методах оценки степени и характера взаимосвязей между переменными;

сложные — для соответствующего описания которых необходимо учитывать взаимосвязи и совместные влияния нескольких значимых факторов — от трех и более, при этом могут быть выделены главные влияющие факторы. В качестве математического аппарата используют методы множественного регрессионного и корреляционного анализа, экспертные таблицы оценок взаимного влияния и предпочтений;

сверхсложные — объекты, в описании которых следует принимать во внимание взаимосвязи между всеми переменными. Основные методы исследования их — множественный, корреляционный, факторный и дисперсионный анализ [11].

Рассматриваемые процессы в зависимости от их механизма, условий протекания и степени изученности могут быть отнесены по сложности к одному из трех первых объектов.

По характеру развития во времени объекты прогнозирования можно разделить на: дискретные, регулярная составляющая которых (тренд) изменяется скачками в определенные моменты времени (под регулярной составляющей понимается описание процесса, свободное от случайной составляющей — помехи); аperiodические, имеющие описание регулярной составляющей в виде аperiodической непрерывной функции времени.

Коррозионные процессы в основном относят к аperiodическим объектам прогнозирования, реже — к дискретным. То же можно сказать в отношении старения и биоповреждений.

Модели могут быть детерминированными, описываемыми с достаточной для прогнозирования точностью, при этом случайными составляющими можно пренебречь; стохастическими, в которых необходим учет случайной составляющей факторов с требуемой точностью и задачей прогноза; смешанными, содержащими составляющие как детерминированного, так и стохастического характера.

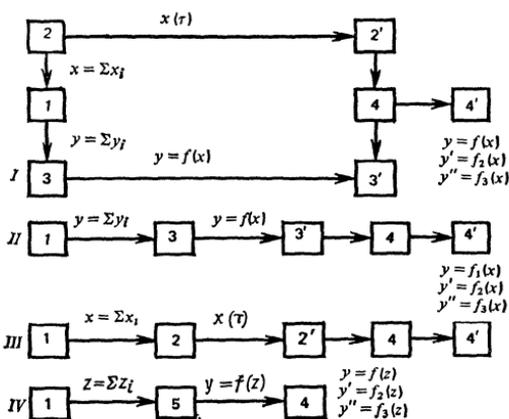
Детерминированные объекты предполагают априорно известными законы кинетики коррозионных процессов. Прогноз осуществляют на основе чисто локальной информации, поступающей на обработку непосредственно от контролируемого объекта.

В имеющуюся модель (уравнения кинетики процесса) вводят полученные параметры.

В линейных детерминированных системах реализуется принцип суперпозиции, согласно которому эффект повреждения в результате воздействия нескольких факторов равен сумме эффектов по влиянию каждого фактора в отдельности. Схемы основных этапов сбора, обработки и анализа информации при прогнозировании детерминированных объектов приведены на рис. 4.10.

Вариант I предусматривает получение информации о факторах и эффектах конкретной машины, а также последующую обработку этой информации.

Контролируемые параметры фиксируют и регулируют. Результат воздействия влияющих факторов фиксируется на выходе внешним осмотром конструкции при обслуживании или ремонте после определенного периода эксплуатации. Такая методика не позволяет полностью



**Рис. 4.10.** Схемы основных этапов сбора, обработки и анализа информации при детерминированном прогнозировании коррозионных процессов по вариантам:

*I* — по входным и выходным параметрам (влияющим факторам  $x_i$  и КЭФ  $y_i$ ); *II* — по выходным параметрам; *III* — по входным параметрам; *IV* — по выходным параметрам на уровне отказа; *I* — контролируемая техническая система (машина); *2* — среда; *2'* — информация о факторах; *3* — КЭ; *3'* — информация о КЭ; *4* — анализ и прогноз; *4'* — предварительная обработка информации; *5* — информация о возможном отказе

автоматизировать систему контроля эксплуатационной ситуации [16].

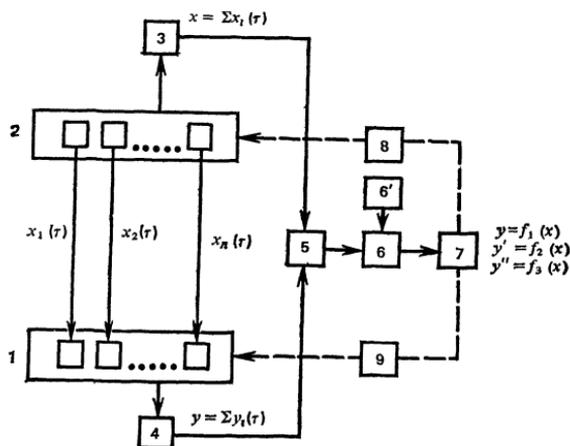
Вариант II — упрощенный. Реализация его целесообразна при опытной эксплуатации, а также в лабораторных условиях. В условиях реальной эксплуатации он не приемлем, так как получение достоверных результатов связано с допуском развития процессов, что может привести к отказам и аварийным ситуациям работающей техники.

Для прогнозирования эффектов повреждений в условиях эксплуатации возможен вариант III, в котором используются параметры, характеризующие непосредственно ситуацию. Для атмосферной коррозии ими могут быть факторы ( $X_{26}$ ,  $X_{27}$ ).

Реализация варианта IV этой схемы возможна по параметрам наиболее значимых внешних воздействующих факторов ( $X_{28}$ ,  $X_{34}$ ,  $X_{24}$ ,  $X_{27}$ ). Данные прогноза целесообразно сравнивать с результатами лабораторных испытаний и в природных условиях для уточнения моделей коррозион-

ных процессов. Стохастические объекты прогнозируют на основе совокупности статистических данных о процессах повреждений в различных условиях эксплуатации. При этом, чем обширнее информация о характере влияния различных факторов и больше охват эксплуатируемых конструкций, тем достовернее результаты. Прогнозирование эксплуатационных ситуаций требует также широкого использования математических вероятностных методов.

На рис. 4.11 представлена принципиальная схема прогнозирования коррозионных ситуаций систем как стохастических объектов. Их реализация значительно сложнее, чем реализация детерминированных объектов. Трудность заключается в том, что практически невозможно проследить причинную связь явлений, объективно существующую во всех процессах изменения состояния материалов, в том числе и в коррозионных процессах. Смешанные (детерминированно-стохастические) объекты рационально сочетают достоинства и исключают недостатки



**Рис. 4.11.** Схема основных этапов сбора, обработки и анализа информации при стохастическом прогнозировании коррозионных процессов: 1 — статистическая совокупность контролируемых систем (узлов машин и т. п.), 2 — статистическая совокупность факторов, 3 — информация о влиянии факторов; 4 — информация о коррозионном эффекте (КЭ), 5 — предварительная обработка информации, 6 — анализ и прогнозирование, 6' — оценка достоверности прогноза, 7 — принятие решения; 8 — задействование защиты влиянием на среду, 9 — совершенствование применяемых методов защиты (усиление защитной способности покрытий и т. п.)

этих методов. Их основу составляют хорошо изученные модели детерминированных объектов, а также статистическая информация, необходимая для определения частных параметров процессов, приводящих к отказу

Модели смешанных объектов  $i_n(x)$  используют при экстраполяционных методах прогнозирования, например коррозионный эффект (КЭ):

$$\text{КЭ}(x) = i_n(x) = f(\bar{a}_i, x) + \eta(x),$$

где  $f(\bar{a}_i, x)$  — регулярная (детерминированная) составляющая, описывающая общую тенденцию изменения процесса повреждения по времени (тренд) и сохраняющаяся на период прогноза;  $\eta(x)$  — случайная (стохастическая) составляющая, обычно считается некоррелированным случайным процессом (в результате действия неучтенных или малозначимых факторов) с нулевым математическим ожиданием. Ее оценки необходимы для определения точностных характеристик прогноза.

Прогнозирование экстраполяций имеет свои характерные черты и приемы. К ним относят: предварительную обработку числовой информации, включающую сглаживание эмпирических данных, устранение случайных колебаний и выявление тренда;

преобразование функций с целью приведения к виду, удобному для прогнозирования;

анализ характера прогнозируемого процесса коррозии, старения и биоповреждений, выявление его логики и физики, позволяющих сделать вывод вида экстраполирующей функции и определить границы изменения ее параметров. При этом оценивается характер тренда (возрастающая, убывающая, экстремумы, точки перегиба, симметричность, ограничения, пределы).

Последовательность операций по выбору вида функции для описания практически любого процесса повреждения при воздействии факторов среды и его прогнозирования экстраполяцией приведена в специальной литературе [15].

Принят следующий порядок прогнозирования экстраполяцией:

визуальный сравнительный анализ графического отображения коррозионного процесса (сглаженного ряда) с конечным рядом простых функций;

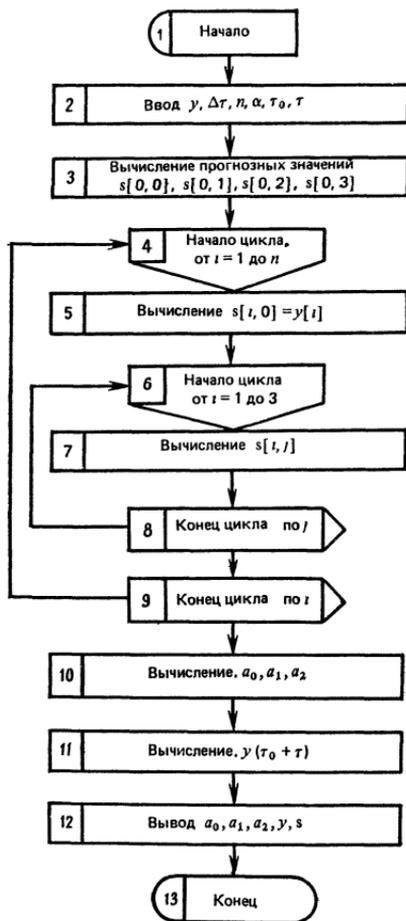


Рис. 4.12. Блок-схема алгоритма расчета прогнозируемых значений эффектов в результате коррозии, старения и биоповреждений:

$y$  — вектор эмпирических точек исходного ряда;  $\alpha$  — постоянная сглаживания;  $\Delta\tau$  — шаг замера процесса по времени;  $\tau_0$  — длительность ретроспекции;  $\tau$  — время прогноза;  $n + 1$  — число точек ретроспективного ряда;  $i$  — текущий номер точки ( $i = 0, 1, \dots, n$ );  $j$  — порядок функции сглаживания ( $j = 0, 1, 2, \dots$ );  $S[i, j]$  — функция сглаживания  $j$ -го порядка в  $i$ -й точке;  $a_0, a_1, a_2$  — текущие значения коэффициентов разложения полинома 2-й степени в  $n$ -й точке

экстраполяция и интерполяция с использованием полиномов;

автоматический подбор вида экстраполирующей функции;

экстраполяционное сглаживание и метод скользящей средней. Блок-схема алгоритма расчета прогнозируемых значений с экстраполяционным сглаживанием для полинома второй степени, часто используемого при описании процессов коррозии, приведена на рис. 4.12.

В процессе счета по программе образуется двухмерный массив  $S = (s_{ij})$ , где  $i = 0, 1, 2, \dots, n$ ,  $j = 0, 1, 2, 3$ . В нулевом столбце массива помещаются значения  $y [i]$ , в 1... 3-м столбцах — значения функции сглаживания 1, 2, 3-го порядков. Коэффициенты разложения определяют здесь только для конечной точки ретроспективного периода и по этим значениям рассчитывают прогноз на время  $\tau$ . Вместе с полученным прогнозным значением  $y (\tau_0 + \tau)$  выводят коэффициенты  $a_0, a_1, a_2$  и последнюю строку матрицы  $S$ . При поступлении новых данных эту строку можно использовать в качестве начальных условий и вести дальнейшее сглаживание без повторения всех вычислений.

Экстраполяция по огибающим кривым дает возможность прогнозировать эффект повреждения объекта в целом с учетом частных его реализаций по различным механизмам процессов в отдельных узлах конструкций. Основная идея применения огибающих кривых — объединение частных тенденций в единую общую.

К другим методам прогнозирования относят статистические (предусматривающие проведение корреляционного, регрессивного и факторного анализов) и экспертные. Статистические методы прогнозирования с использованием регрессионных моделей и методов планирования эксперимента получают все большее применение при коррозионных исследованиях, разработке новых методов и оценке их эффективности [10, 13].

Экспертные методы прогнозирования применяют: при необходимости прогнозирования новых перспективных объектов со средними сроками и долгосрочного; в условиях дефицита времени при экстремальных ситуациях; при отсутствии достаточных теоретических данных о характере процессов коррозии, старения и биоповреждений и достоверной статистики, по которой можно было бы составить модель (на микробиологическую, почвенную коррозию, старение полимера).

Возможность применения определенного метода прогнозирования и использования соответствующих прогнозных моделей определяется верификацией прогноза. Верификация дает возможность оценить степень достоверности прогноза. Ошибки прогнозирования появляются при идеализации и упрощении процесса, при проведении эксперимента (наблюдения), формализации (моделировании) и в вычислительных устройствах.

Достоверность прогноза детерминированных объектов зависит от соответствия модели, например (3), реальному коррозионному процессу, от правильного нахождения области установившихся значений скорости процесса и изменения этой скорости ( $I'_{ку}$ ,  $I''_{ку}$ ).

Достоверность прогноза стохастических объектов определяется соответствием моделей реально протекающим процессам и интервалами значения эффектов повреждений. Точность предсказания их изменения с увеличением времени снижается. Этот недостаток в меньшей степени относится к регрессионным моделям, полученным методами планирования экспериментов [10].

Оценка достоверности прогноза или прогнозных моделей процессов коррозии, старения и биоповреждений может быть осуществлена верификацией разных видов:

прямой, т. е. получением прогноза другим методом;  
косвенной — подтверждением прогноза ссылкой на приведенный в литературе аналогичный процесс (объект);

консеквентной — логическим или математическим сравнением известных признаков других процессов (объектов) и т. п. [14].

Процессы коррозии как объект прогнозирования позволяют применять эти методы.

## Список литературы

1. Баловнев В. И. Моделирование процессов взаимодействия со средой рабочих органов дорожных машин. М.: Высшая школа, 1981. 336 с.
2. Герасименко А. А., Ефимов В. А. Исследование значимости факторов атмосферной коррозии//Защита металлов. 1979, Т. 15. № 5. С. 592—597.
3. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М.: Машиностроение, 1984. 112 с.

4. Герасименко А. А. О проблемах защиты конструкций от микробиологической коррозии//Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 426—431.
5. Дружинин В. В., Конторов Д. С. Проблемы системологии. М.: Советское радио, 1976. 296 с.
6. Дэвид Г. Метод парных сравнений. М.: Статистика, 1978. 112 с.
7. Карпов В. Я., Корягин Д. А. Пакеты прикладных программ. М.: Знание, 1983. 64 с.
8. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976. 464 с.
9. Коррозия и защита металлов//Сб. статей/Под ред. С. М. Белоглазова Калининград, КГУ, 1978. 142 с.
10. Мастеров В. А. Практика статистического планирования эксперимента в технологии биметаллов. М.: Металлургия, 1974. 160 с.
11. Математическая статистика/Под ред. А. М. Длина. М.: Высшая школа, 1975. 398 с.
12. Новые методы исследования коррозии металлов//Сб. статей/Под ред. И. Л. Розенфельда. М.: Наука, 1973. 210 с.
13. Самарский А. А. Математическое моделирование и вычислительный эксперимент. М.: Вестник АН СССР, 1979, № 5, с. 38—49.
14. Саркисян С. А., Голованов Л. В. Прогнозирование развития больших систем. М.: Статистика, 1975. 192 с.
15. Теория прогнозирования и принятия решений/Под ред. С. А. Саркисяна. М.: Высшая школа, 1977. 350 с.
16. Цикерман Л. Я. Диагностика коррозии трубопроводов с применением ЭВМ. М.: Недра, 1977. 320 с.

## Глава 5

# Комплексная защита от коррозии, старения и биоповреждений

### 5.1. Защита машин, оборудования и сооружений от коррозии, старения и биоповреждений воздействием на среду и объект

Применение различных систем комбинированных покрытий эксплуатируемых машин — один из путей создания комплексной защиты от коррозии, старения и биоповреждений. Особенно перспективны многофазные комбинированные покрытия, включающие ингибиторы коррозии и вещества многоцелевого назначения. Эти покрытия эффективны в условиях эксплуатации оборудования и сооружений с ограниченным обменом воздуха или замкнутым воздушным пространством. Для таких же условий возможно использование комплексной защиты — воздействием на среду (см. рис. 1.4).

4. Герасименко А. А. О проблемах защиты конструкций от микробиологической коррозии//Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 426—431.
5. Дружинин В. В., Конторов Д. С. Проблемы системологии. М.: Советское радио, 1976. 296 с.
6. Дэвид Г. Метод парных сравнений. М.: Статистика, 1978. 112 с.
7. Карлов В. Я., Корягин Д. А. Пакеты прикладных программ. М.: Знание, 1983. 64 с.
8. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976. 464 с.
9. Коррозия и защита металлов//Сб. статей/Под ред. С. М. Белоглазова Калининград, КГУ, 1978. 142 с.
10. Мастеров В. А. Практика статистического планирования эксперимента в технологии биметаллов. М.: Металлургия, 1974. 160 с.
11. Математическая статистика/Под ред. А. М. Дина. М.: Высшая школа, 1975. 398 с.
12. Новые методы исследования коррозии металлов//Сб. статей/Под ред. И. Л. Розенфельда. М.: Наука, 1973. 210 с.
13. Самарский А. А. Математическое моделирование и вычислительный эксперимент. М.: Вестник АН СССР, 1979, № 5, с. 38—49.
14. Саркисян С. А., Голованов Л. В. Прогнозирование развития больших систем. М.: Статистика, 1975. 192 с.
15. Теория прогнозирования и принятия решений/Под ред. С. А. Саркисяна. М.: Высшая школа, 1977. 350 с.
16. Цикерман Л. Я. Диагностика коррозии трубопроводов с применением ЭВМ. М.: Недра, 1977. 320 с.

## Глава 5

# Комплексная защита от коррозии, старения и биоповреждений

### 5.1. Защита машин, оборудования и сооружений от коррозии, старения и биоповреждений воздействием на среду и объект

Применение различных систем комбинированных покрытий эксплуатируемых машин — один из путей создания комплексной защиты от коррозии, старения и биоповреждений. Особенно перспективны многофазные комбинированные покрытия, включающие ингибиторы коррозии и вещества многоцелевого назначения. Эти покрытия эффективны в условиях эксплуатации оборудования и сооружений с ограниченным обменом воздуха или замкнутым воздушным пространством. Для таких же условий возможно использование комплексной защиты — воздействием на среду (см. рис. 1.4).

При рассмотрении методов комплексной защиты возникают две группы задач. Первая — рациональный выбор и оптимизация метода защиты, вторая — обеспечение контроля и управления защитой [3].

При практическом решении первой группы задач целесообразно: продолжить совершенствование методов защиты путем герметизации и осушки воздушных сред; разрабатывать методы, средства и устройства нейтрализации агрессивных компонентов в воздушных средах и на поверхности конструкций оборудования и сооружений; разрабатывать методы, средства и устройства ингибирования воздушных сред и поверхностей машин.

При разработке инженерных решений по реализации этих задач могут быть использованы следующие результаты выполненных исследований: системный подход к решению проблемы; методы планирования эксперимента; математические модели соответствующего вида защиты и оптимальные варианты технологии; составы, включающие новые эффективные ингибиторы коррозии; биоциды и вещества многоцелевого назначения. Последние должны быть нетоксичными для человека, обладать быстроедействием в начальный период функционирования и достаточной стабильностью во время эксплуатации машин, оборудования и сооружений. Амины, кетамин, имины замедляют, например, процессы взаимодействия воды и кислорода воздуха с поверхностью металла и снижают, таким образом, начальные скорости коррозии. Эти вещества ингибируют также процессы старения полимеров и резин, и некоторые из них снижают эффекты биоповреждений.

Весьма перспективно сочетание методов статической осушки воздуха силикагелем с методами динамической осушки и очистки воздуха от различных загрязнений и возможным использованием активированного угля и систем силикагель — активированный уголь. Целесообразна предварительная пропитка силикагеля летучими ингибиторами коррозии и веществами многоцелевого назначения (полиэтиленгликолем, иодаллиуротропином, бензотриазолом и др.).

При практическом решении второй группы задач целесообразно продолжать совершенствование методов контроля и управления температурно-влажностным режимом; разрабатывать методы, средства и устройства контроля

влажности поверхностей конструкций оборудования и сооружений с определением наличия, толщины, рН и равномерности распределения пленок влаги, создавать методы управления активной защитой от коррозии; разрабатывать устройства дистанционного контроля, в основу которых должны быть положены оценки коррозионного состояния элементов конструкций машин с использованием критериев, описанных в гл. 1, и принципы соответствия эффективности защитных мероприятий возникающим коррозионным ситуациям.

Комплексная защита техники от коррозии, старения и биоповреждений должна предусматривать разумное сочетание методов воздействия на металл и среду. Усложнение и разнообразие методов комплексной защиты ведет к их удорожанию и должно иметь достаточное обоснование. Общим принципом должны быть упрощение методов и выбор наиболее оптимального варианта их использования. Это возможно при анализе факторов среды в каждом конкретном случае и определении моделей процессов.

Для предотвращения коррозионных процессов в агрессивных средах необходимо: исключить операции, ведущие к изменению состава агрессивных веществ, так как материал не рассчитан на повышение их коррозионной активности; оценить соответствие коррозионной стойкости металла агрессивности воздействующих сред; предусмотреть контроль аустенитных сталей на склонность к МКК, контроль режима сварки и термообработки в условиях эксплуатации и ремонта, своевременную замену элементов конструкций, имеющих склонность к МКК или подверженных МКК в начальной стадии.

Необходимо также продолжить изыскание новых материалов, позволяющих сохранять прочность вплоть до предплавления температур, нечувствительность к концентраторам напряжений, а также коррозионную стойкость в растворах агрессивных веществ и их паров и высокие технологические свойства (свариваемость перспективными видами сварки, паяемость, деформационную способность, обрабатываемость резанием и др.).

Целесообразно совершенствовать технологические операции сборки конструкций оборудования, механическую обработку поверхности, позволяющую снизить количество макро- и микродефектов и исключить возникнове-

ние напряжений, проводить локальную термообработку швов, например, токами высокой частоты, а также защищать участки, ослабленные в коррозионном отношении (стыки, сварные швы, контакты разнородных металлов и т. п.), например, фторопластовыми покрытиями

Общим мероприятием по предотвращению коррозионных процессов в результате воздействия факторов  $X_1$  ..  $X_{15}$ , характеризующих состояние материала узла, системы, машины в целом, является рациональное конструирование. Признаки рационального конструирования: соответствие коррозионной стойкости металлов и защитной способности покрытий агрессивности воздействующих сред в процессе эксплуатации;

отсутствие участков, способствующих накоплению влаги и труднодоступных для контроля;

минимум разъемных соединений;

равномерность обработки поверхности узла и унификация защиты деталей от воздействующих сред;

отсутствие резких переходов при сопряжении поверхностей, глубоких проточек и отверстий,

отсутствие контакта разнородных металлов и металлов с полимерами или изоляция таких участков поверхности,

равномерность нагрузок на элементы конструкции с целью исключения коррозионно-усталостных явлений;

применение емкостей оригинальных конструкций, исключающих влияние фазовых составляющих агрессивных продуктов (фактор  $X_{34}$ ),

возможность выполнения противокоррозионных мероприятий в процессе эксплуатации (удаление продуктов коррозии, восстановление покрытий, применение средств и способов дополнительной защиты);

возможность замены элементов конструкции в условиях эксплуатации и при ремонтно-техническом обслуживании без больших материальных затрат и снижения требований к эксплуатационным характеристикам

Для обеспечения равномерного ламинарного движения потока рабочей среды (фактор  $X_{32}$ , табл. 1.1) необходимо иметь правильную аэродинамическую форму аппарата (трубопровода), не допускать резких изгибов труб, обеспечивать плавные переходы, применять клапаны больших размеров, уменьшать число разъемных соединений,

не применять подкладочных колец, суживающих сечение, и т. п.

Для защиты металлических и железобетонных конструкций от подземной коррозии применяют различные методы, включающие воздействие на коррозионную среду, металл, изоляцию металла от среды, катодную, протекторную защиту и замену металлов неметаллическими материалами.

Воздействие на коррозионную среду заключено в замене коррозионно-активного грунта менее активным, например гумбином (глиной специального состава), понижении агрессивности грунта (известкование кислых грунтов, ингибирование и др.), гидрофобизировании грунтов. Все эти методы малоэффективные и дорогостоящие.

Воздействие на металл состоит в легировании металла. Метод применяют на стадии изготовления металлических и железобетонных конструкций, и он может быть рассмотрен при конструировании сооружений, которые предполагают эксплуатировать в грунтах с высокой коррозионной активностью.

Изоляцию металла от среды целесообразно рассматривать применительно к металлической арматуре и металло-гидроизоляции отдельно. Изоляцию металлической арматуры в бетоне осуществляют уплотнением последнего. Этого можно достичь механизированным бетонированием, например, пневматическим способом.

Особое внимание следует обратить на заделку стыков между бетонными тубингами. Применяют, например, проникающие быстротвердеющие составы герметиков на основе различных полимерных материалов.

Кроме того, в цементные смеси перед бетонированием целесообразно вводить специальные добавки. Последние должны также обладать полифункциональными свойствами и обеспечивать ускорение твердения цемента; управляемое, согласованное с увеличением прочности расширение цементного камня; регулирование схватывания и пластифицирующий эффект; высокую анодную поляризуемость стали, стабильную в присутствии хлоридов, эффективность катодного процесса, достаточную для поддержания коррозионного потенциала в области пассивации.

Металлическую гидроизоляцию защищают комбинированными покрытиями, включающими металлические,

конверсионные и лакокрасочные покрытия. Они должны отвечать следующим требованиям: быть длительным периодом влагонепроницаемыми и гидрофобными; обладать низким влагопоглощением, быть химически стойкими и препятствовать проникновению ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др., ускоряющих коррозионные процессы; противостоять осмосу и электроосмосу; обладать диэлектрическими свойствами; иметь достаточную прочность, адгезию с учетом возможных деформаций при транспортировке, строительстве и эксплуатации; обладать устойчивостью к высоким и низким температурам и их перепаду; иметь достаточную сплошность и равномерность; проявлять устойчивость к воздействию факторам биоповреждений; не содержать компонентов, оказывающих коррозионное действие на металл; включать ингибиторы коррозии и фунгициды; допускать нанесение дополнительных средств защиты в условиях эксплуатации.

В зависимости от активности грунта применяют покрытия: нормальные, усиленные и весьма усиленные.

Для защиты металлогидроизоляции рекомендуется использовать покрытия на основе каменноугольных и оксидных смол.

К применению катодной и протекторной защиты заглубленных в грунт сооружений надо подходить осторожно. Необходимость использования этих методов защиты должна быть тщательно проанализирована, технически и экономически обоснована (см. гл. 8). Применение электрохимической (катодной) защиты связано со значительными экономическими затратами на постройку специальных сооружений и последующий расход электроэнергии. В некоторых грунтах применение электрохимической защиты может стимулировать процессы коррозии и биоповреждений. Катодную защиту целесообразно использовать, когда другие методы неприемлемы. Протекторную защиту рекомендуется применять, когда осуществление катодной защиты технически затруднено и достижим существенный экономический эффект.

Метод предохранения подземных сооружений от коррозионных разрушений заменой металлов на неметаллические материалы пока недостаточно изучен и требует постановки и проведения большого объема специальных

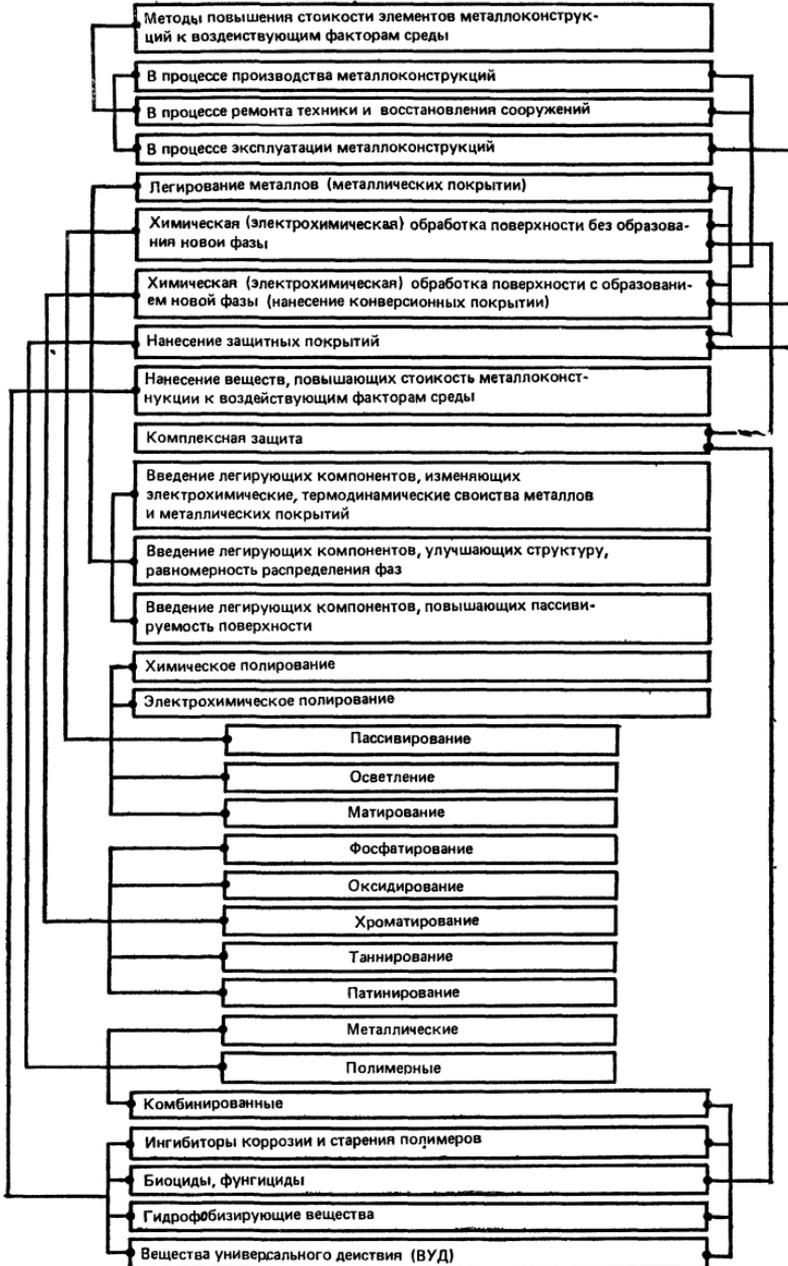


Рис. 5.1. Схема вариантов комплексной защиты от коррозии

исследований. Его целесообразно рассматривать как перспективный.

Сочетание перечисленных методов для защиты от коррозии оборудования в весьма активных средах, а строительных и заглубленных сооружений от атмосферной, биологической и почвенной коррозии представляет комплексную защиту (рис. 5.1). Вариант защиты в каждом конкретном случае может быть выбран из анализа условий эксплуатации, наличия модели процесса и требований к эксплуатационным характеристикам конструкций.

## **5.2. Основные положения системного подхода при реализации мероприятий по комплексной защите**

Необходимость совершенствования и повышения эффективности методов защиты машин, оборудования и сооружений от коррозии, старения и биоповреждений обусловлена:

усложнением конструкций техники и сооружений, вновь вводимых в эксплуатацию;

ужесточением условий эксплуатации;

появлением специфических загрязнений воздуха (например, продуктов сгорания топлив, ингредиентов легколетучих органических веществ, выделяемых в окружающее пространство при старении полимеров ЛКП, других загрязнений атмосферы); локализацией процессов разрушения в результате неравномерного распределения загрязнений по поверхности изделий, наличия застойных зон, щелевых эффектов, контактов разнородных материалов;

применением полимеров с недостаточной стабильностью и низкой биостойкостью, а также покрытий со слабой защитной способностью;

повышением требований к работоспособности, сохранности и долговечности сложных систем;

увеличением межремонтных периодов и длительности эксплуатации машин и сооружений в целом.

Совершенствование методов защиты от коррозии, старения и биоповреждений необходимо на всех стадиях: проектирования, производства и эксплуатации техники и сооружений. Оно возможно в следующих направлениях:

воздействием на среду (улучшением условий эксплуатации, проведение профилактических мероприятий по очистке окружающей среды и поверхности металлоконструкций от загрязнений и микроорганизмов; введением эффективных летучих и адсорбирующих твердыми поверхностями ингибиторов коррозии и биоцидов);

воздействием на материалы и защитные покрытия (повышением гидрофобности поверхностей, введением эффективных ингибиторов коррозии, старения и биоцидов в полимерные материалы и покрытия на стадии производства деталей и узлов и сборок, использованием биостойких полимеров);

комбинированными методами (сочетанием упомянутых выше направлений).

Наиболее перспективны следующие методы защиты:

химические (разработка эффективных средств, содержащих вещества с полифункциональными свойствами ингибиторов коррозии, старения и биоповреждений, экологически правильных);

физические, радиационные (с использованием, например,  $^{90}\text{Tc}$  или  $\gamma$ -облучением готовых изделий). Этот метод эффективен для микросхем аппаратуры ЭВМ;

биохимические и экологические (применение групп и родов микроорганизмов с антагонистическими признаками относительно разрушителей, исходя из их физиологических особенностей или биохимических свойств);

упомянутые ранее динамическая и статическая осушка воздуха;

применение веществ биогенного происхождения и фитонцидов;

подавление развития микроорганизмов сдвигом реакции накопления продуктов обмена в противоположную сторону.

Для повышения эффективности мероприятий по борьбе с микроорганизмами в условиях эксплуатации техники и сооружений целесообразно использование не одиночных методов, а их сочетаний. Например, применение смешанных ингибиторов коррозии и обработка воды магнитным полем (сочетание химических и физических методов) позволяют надежно защищать от обрастаний конструкции охлаждающих систем.

Комбинированные методы позволяют достигнуть эффекта синергизма применяемых рецептур при ингибировании процессов коррозии, старения и биоповреждений.

Наилучшие результаты можно ожидать от сочетания комплексов воздействия на материал, среду и непосредственно на микроорганизмы. Однако применение их требует предварительного изучения конструктивных особенностей систем, условий их эксплуатации, выявления видового состава микроорганизмов и определения их свойств и активности в отношении материалов конструкций. Для проведения таких исследований нужен системный подход, который описан ниже.

Поддержание соответствующих условий эксплуатации, предотвращающих появление загрязнений и развитие колоний микроорганизмов, — одно из важнейших мероприятий защиты техники от биокоррозии. Соответствующие требования должны быть заложены в эксплуатационно-техническую документацию.

Внедрение мероприятий по повышению коррозионной и биологической стойкости материалов, покрытий и защищенности металлоконструкций от коррозии, старения и биоповреждений в целом позволяет увеличить долговечность техники и сооружений, что отвечает основным задачам времени.

На основе общей теории систем [6] разработан системный подход к решению проблем защиты конструкций машин от факторов среды. Его целесообразно использовать при совершенствовании методов защиты от рассматриваемых повреждений. На схеме (рис. 5.2) показаны составляющие системного подхода [1, 3]. Все перечисленные работы выполняют по единой системе — от анализа факторов до разработки новых методов защиты от повреждений. При этом осуществляют:

выбор показателей повреждаемости конструкций техники — эффектов повреждения (ЭП) с учетом конструктивно-технологических и эксплуатационных особенностей машин, оборудования и сооружений;

анализ факторов  $X_i$ , влияющих на развитие процесса повреждений, выявление значимых для учета в физических и математических моделях (ФМ и ММ),

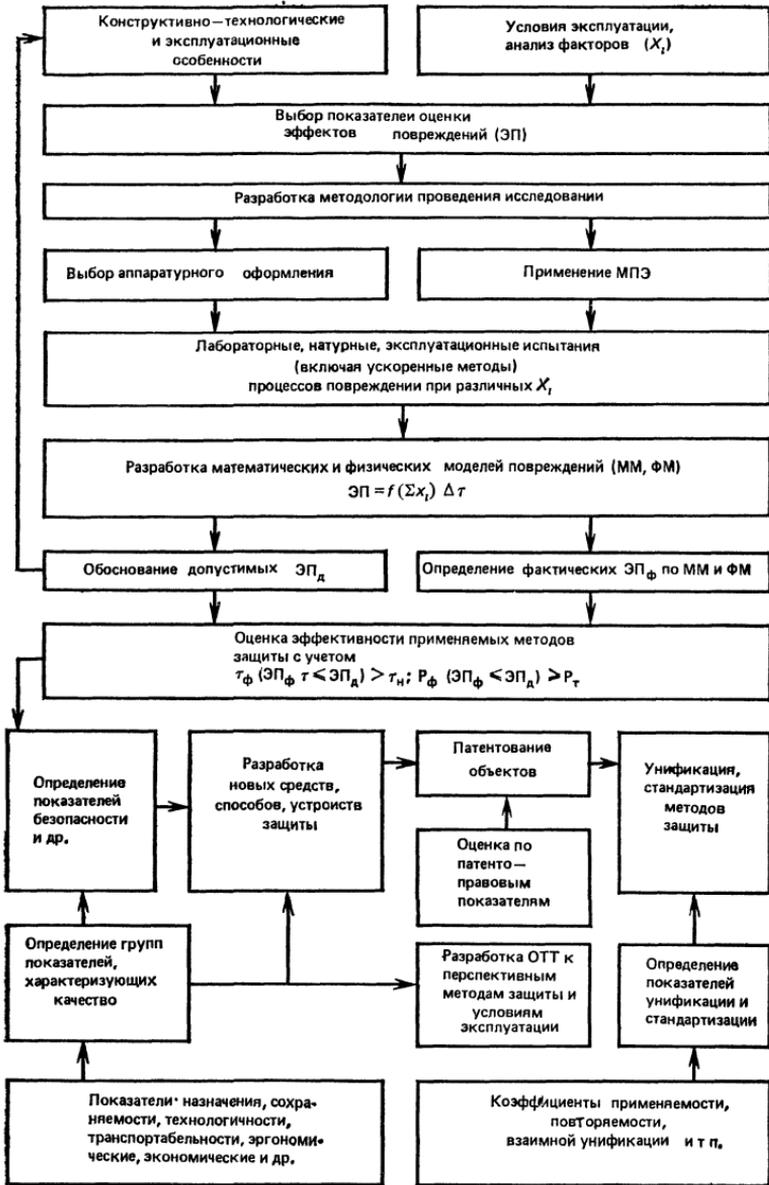


Рис. 5.2. Схема системного подхода к решению проблемы защиты металлоконструкций техники и сооружений от коррозии, старения и био-повреждений

накопление, систематизацию, обобщение и анализ информации о фактических эффектах повреждений ЭП<sub>ф</sub> при эксплуатации техники;

проведение эксперимента (лабораторных, натуральных, эксплуатационных исследований) в целях определения ММ (ЭП<sub>ф</sub>) =  $f(\sum X_i) \Delta \tau$  и обоснования допустимых ЭП<sub>д</sub>.

Невыполнение требований (по причинам повреждений)

$$\tau_{\text{ф}} (\text{ЭП}_{\text{ф}} \leq \text{ЭП}_{\text{д}}) \geq \tau_{\text{н}}$$

или

$$P_{\text{ф}} (\text{ЭП}_{\text{ф}} \leq \text{ЭП}_{\text{д}}) \geq P_{\text{т}}$$

(где  $\tau_{\text{ф}}$  и  $\tau_{\text{н}}$  — соответственно фактический и назначенный сроки службы конструкций;  $P_{\text{ф}}$  и  $P_{\text{т}}$  — фактическая и требуемая надежности их) свидетельствует о недостаточности принятых мероприятий по защите конкретной конструкции от факторов среды, в частности металлоконструкций по предотвращению процессов коррозии, старения и биоповреждений, и является основанием для принятия решения о необходимости совершенствования методов защиты.

Системный методологический подход предусматривает широкое использование методов планирования активного и пассивного эксперимента (МПЭ) как при исследовании процессов коррозии, старения и биоповреждений, так и при совершенствовании и разработке новых способов и средств защиты. МПЭ рекомендуют использовать при определении ММ, оптимизации методов защиты, обработке и оценке полученных результатов [2, 4, 5].

Выбор способов и средств защиты, оценка их эффективности при эксплуатации техники, оборудования и сооружений, обоснования технической и экономической целесообразности могут быть осуществлены с использованием схем их соответствия особенностям эксплуатации (см. рис. 7 24). Испытания совершенствуемых и новых методов защиты осуществляют в сравнении с используемыми в данной конструкции и применением ММ, полученных ранее.

Новые методы защиты, успешно прошедшие испытания, подлежат оценке по патентно-правовым показателям — коэффициентам патентной защиты и патентной чистоты. Способы, средства (составы, вещества, штампы), устрой-

ства, имеющие мировую новизну, подлежат патентной защите до включения сведений о них в конструкторскую, производственную и эксплуатационно-техническую документацию и публикации статей.

При рекомендации методов защиты для условий эксплуатации должны быть определены показатели экологические и безопасности. Экологические показатели характеризуют уровень вредных воздействий на окружающую среду, возникающих при эксплуатации конструкции. К ним относят коэффициент вредности применяемых средств, отдельных веществ или компонентов и вероятность загрязнения ими окружающей среды. Показатели безопасности характеризуют особенности применения, обуславливающие безопасность для людей. Основные из них — токсичность, летучесть, предельно допустимые концентрации в воздухе.

При подготовке решения на унификацию и стандартизацию разработанных наиболее эффективных из новых способов, средств защиты или устройств для их осуществления необходимо учитывать показатели унификации и стандартизации, к которым относят коэффициенты применяемости, повторяемости, взаимной унификации и унификации для групп машин и оборудования (ГОСТ 22851—77).

При разработке общих технических требований к перспективным методам защиты от коррозии, старения и биоповреждений следует учитывать показатели, характеризующие требуемое качество защищаемого объекта (ГОСТ 22732—77). К ним относят: показатели назначения (объем промышленного выпуска, содержание полезного вещества, вредных примесей, режимные интервалы применения); показатели сохраняемости (назначенный, средний и  $\gamma$ %-ный срок сохраняемости конструкций с использованием конкретных методов защиты); показатели технологичности, характеризующие технологические особенности применения метода защиты (относительную трудоемкость, влияние на готовность конструкций к применению и т. п.); показатели транспортабельности, средств защиты (допустимая продолжительность хранения и транспортирования, режимные характеристики и условия хранения); эргономические показатели, характеризующие систему человек—машина и учитывающие комплекс гигиениче-

ских, физиологических, психологических и других свойств человека, связанных с использованием конкретного метода защиты; экономические показатели (затраты на изготовление и испытание устройств, себестоимость средств и способов, затраты на внедрение метода защиты при эксплуатации объектов).

### **Список литературы**

1. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М: Машиностроение, 1984. 112 с.
2. Горский В. Г., Адлер Ю. П. Планирование промышленных экспериментов. М: Metallургия, 1974. 264 с.
3. Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М: Машиностроение, 1980. 224 с.
4. Оптимизация технологических процессов в гальванотехнике/А. М. Гинберг, Ю. В. Грановский, Н. Я Федотова, В. С. Калмуцкий. М: Машиностроение, 1972. 128 с.
5. Слотин Ю. С. Композиционное планирование регрессионного эксперимента. М: Знание, 1983, с. 51—102.
6. Уемов А. И. Системный подход и общая теория систем. М: Мысль, 1978. 272 с.

## **Глава 6**

### **Стандартизация. Единая система защиты от коррозии, старения и биоповреждений (ЕСЗКС)**

#### **6.1. Классификация стандартов в ЕСЗКС**

Государственные стандарты по проблемам коррозии, старения и биоповреждений объединены в единый класс «9» и представляют «Единую систему защиты от коррозии, старения и биоповреждений (ЕСЗКС)». Наименование любого стандарта должно начинаться с наименования системы.

Обозначение стандартов строится по классификационному признаку. Указывается категория стандарта (ГОСТ), его номер, состоящий из цифры 9, присвоенной классу стандартов ЕСЗКС, затем после точки цифра, обозначающая классификационную группу системы в соответствии с табл. 6.1, число, обозначающее порядковый номер стандарта в группе, и двузначное число после тире, указывающее год регистрации стандарта.

ских, физиологических, психологических и других свойств человека, связанных с использованием конкретного метода защиты; экономические показатели (затраты на изготовление и испытание устройств, себестоимость средств и способов, затраты на внедрение метода защиты при эксплуатации объектов).

### **Список литературы**

1. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М: Машиностроение, 1984. 112 с.
2. Горский В. Г., Адлер Ю. П. Планирование промышленных экспериментов. М: Металлургия, 1974. 264 с.
3. Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М: Машиностроение, 1980. 224 с.
4. Оптимизация технологических процессов в гальванотехнике/А. М. Гинберг, Ю. В. Грановский, Н. Я Федотова, В. С. Калмуцкий. М: Машиностроение, 1972. 128 с.
5. Слотин Ю. С. Композиционное планирование регрессионного эксперимента. М: Знание, 1983, с. 51—102.
6. Уемов А. И. Системный подход и общая теория систем. М: Мысль, 1978. 272 с.

## **Глава 6**

### **Стандартизация. Единая система защиты от коррозии, старения и биоповреждений (ЕСЗКС)**

#### **6.1. Классификация стандартов в ЕСЗКС**

Государственные стандарты по проблемам коррозии, старения и биоповреждений объединены в единый класс «9» и представляют «Единую систему защиты от коррозии, старения и биоповреждений (ЕСЗКС)». Наименование любого стандарта должно начинаться с наименования системы.

Обозначение стандартов строится по классификационному признаку. Указывается категория стандарта (ГОСТ), его номер, состоящий из цифры 9, присвоенной классу стандартов ЕСЗКС, затем после точки цифра, обозначающая классификационную группу системы в соответствии с табл. 6.1, число, обозначающее порядковый номер стандарта в группе, и двузначное число после тире, указывающее год регистрации стандарта.

Таблица 6.1

## Состав и классификационные группы объектов стандартизации

Шифр классификационной группы	Состав
1	<b>Организационно-методические правила и нормы</b>
2	<b>Общие требования к выбору конструкционных материалов и комплексной защите</b>
3	<b>Металлические и неметаллические неорганические покрытия</b>
	Термины и определения Классификация и обозначение Условия эксплуатации Общие требования к выбору покрытий Общие требования к параметрам технологических процессов получения покрытий Технические требования и методы контроля
4	<b>Лакокрасочные, полимерные покрытия</b>
	Термины и определения Классификация и обозначения Условия эксплуатации Общие требования к выбору покрытий Общие требования к параметрам технологических процессов получения покрытий Технологические требования и методы контроля Методы испытаний
5	<b>Другие вопросы в области покрытий</b>
	<b>Временная противокоррозионная защита</b>
	Термины и определения Классификация и обозначение Условия эксплуатации (хранения) Общие требования к выбору средств и методов временной противокоррозионной защиты Общие требования к параметрам технологических процессов Методы испытаний (контроля), другие вопросы временной противокоррозионной защиты
6	<b>Электрохимическая защита</b>
	Термины и определения Условия эксплуатации Общие нормы и правила проектирования Общие требования к выбору и применению средств и методов электрохимической защиты Методы контроля, другие вопросы электрохимической защиты

Шифр классификационной группы	Состав
7	<b>Защита от старения</b> Термины и определения Условия эксплуатации Технические требования к полимерным материалам по стойкости к старению и методы контроля Методы испытаний на стойкость к старению Общие требования к выбору средств и методов защиты от старения Методы оценки эффективности средств защиты от старения и другие вопросы защиты
8	<b>Защита от биоповреждений</b> Термины и определения Требования к изделиям и материалам по стойкости к воздействию биологических факторов Методы испытаний на стойкость к воздействию биологических факторов Общие требования к выбору средств и методов защиты от воздействия биологических факторов Методы оценки эффективности средств защиты от воздействия биофакторов, другие вопросы защиты от воздействия биологических факторов
9	<b>Общие вопросы коррозии и защиты металлов</b> Термины и определения Методы определения коррозионной агрессивности Методы коррозионных испытаний Методы определения коррозионных потерь, другие вопросы коррозии и защиты металлов

Пример обозначения стандарта «ЕСЗКС. Основные положения» (ГОСТ 9.101—78) приведен в табл. 6.2.

Принадлежность стандартов ЕСЗКС, утвержденных до 1.01.86, к классификационным группам системы указана в табл. 6.3.

*Таблица 6.2***Обозначение стандарта**

Категория документа	Класс (стандарты ЕСЗКС)	Шифр классификационной группы	Порядковый номер стандарта в группе	Год регистрации
ГОСТ	9	1	01	78

Таблица 6.3

## Принадлежность стандартов ЕСЗКС к классификационным группам

Группа	Стандарт ЕСЗКС	Дополнительный стандарт
1 2	ГОСТ 9.101—78	ГОСТ 15150—69 ГОСТ 16350—80 ГОСТ 24482—80 ГОСТ 25650—83 ГОСТ 25870—83
3	ГОСТ 9.008—82, ГОСТ 9.012—73 ГОСТ 9.305—85, ГОСТ 9.303—84 ГОСТ 9.031—74, ГОСТ 9.047—75 ГОСТ 9.305—84, ГОСТ 9.301—78 ГОСТ 9.073—77 ГОСТ 9.302—79, ГОСТ 9.304—84 ГОСТ 9.307—85, ГОСТ 9.012—73	ГОСТ 14007—78 ГОСТ 21484—74  ГОСТ 14623—69 ГОСТ 23738—79 ГОСТ 23739—79
4	ГОСТ 9.010—80, ГОСТ 9.032—74 ГОСТ 9.036—74, ГОСТ 9.037—74 ГОСТ 9.045—75, ГОСТ 9.059—75 ГОСТ 9.072—77, ГОСТ 9.074—77 ГОСТ 9.083—78, ГОСТ 9.084—78 ГОСТ 9.104—79, ГОСТ 9.105—80 ГОСТ 9.403—80 ГОСТ 9.402—80, ГОСТ 9.405—83 ГОСТ 9.075—77 ГОСТ 9.401—79, ГОСТ 9.404—81 ГОСТ 9.406—84, ГОСТ 9.407—84	ГОСТ 6992—68 ГОСТ 16948—79 ГОСТ 16976—71 ГОСТ 23852—79 ГОСТ 23093—78 ГОСТ 23750—79
5	ГОСТ 9.011—79, ГОСТ 9.014—78, ГОСТ 9.016—74, ГОСТ 9.028—74, ГОСТ 9.038—74, ГОСТ 9.041—74, ГОСТ 9.042—75, ГОСТ 9.044—75, ГОСТ 9.054—75, ГОСТ 9.080—77, ГОСТ 9.103—78, ГОСТ 9.081—77, ГОСТ 9.905—82, ГОСТ 9.502—82	ГОСТ 23216—78 ГОСТ 24927—81
6	ГОСТ 9.015—74, ГОСТ 9.056—75  ГОСТ 9.002—72, ГОСТ 9.022—74 ГОСТ 9.024—74, ГОСТ 9.026—74	ГОСТ 16149—70 ГОСТ 25812—83 ГОСТ 26501—85

Группа	Стандарт ЕСЗКС	Дополнительный стандарт
7	ГОСТ 9.029—74, ГОСТ 9.030—74 ГОСТ 9.033—74, ГОСТ 9.034—74,  ГОСТ 9.935—74, ГОСТ 9.043—75 ГОСТ 9.061—75, ГОСТ 9.062—75 ГОСТ 9.063—75, ГОСТ 9.064—76 ГОСТ 9.065—76, ГОСТ 9.066—76 ГОСТ 9.067—76, ГОСТ 9.068—76 ГОСТ 9.070—76, ГОСТ 9.071—79 ГОСТ 9.710—84, ГОСТ 9.703—79 ГОСТ 9.702—79, ГОСТ 9.704—80 ГОСТ 9.707—81, ГОСТ 9.708—83	ГОСТ 15152—69 ГОСТ 17050—71 ГОСТ 17170—71 ГОСТ 17171—71         ГОСТ 9.709—83
8	ГОСТ 9.023—74, ГОСТ 9.048—75 ГОСТ 9.049—75, ГОСТ 9.050—75 ГОСТ 9.051—75, ГОСТ 9.052—75 ГОСТ 9.053—75, ГОСТ 9.055—75 ГОСТ 9.057—75, ГОСТ 9.058—75 ГОСТ 9.060—75, ГОСТ 9.082—77 ГОСТ 9.085—78, ГОСТ 9.101—78 ГОСТ 9.802—84, ГОСТ 9.801—82	ГОСТ 26080—84
9	ГОСТ 9.005—72, ГОСТ 9.017—74 ГОСТ 9.019—74, ГОСТ 9.020—74 ГОСТ 9.021—74, ГОСТ 9.039—74 ГОСТ 9.040—74, ГОСТ 9.076—77 ГОСТ 9.902—81 ГОСТ 9.904—82, ГОСТ 9.903—81 ГОСТ 9.905—82, ГОСТ 9.906—83 ГОСТ 9.907—83	ГОСТ 5272—68 ГОСТ 13819—68 ГОСТ 17332—71 ГОСТ 21126—75

В соответствии с положением о стандартах ЕСЗКС при необходимости допускается разрабатывать отраслевые стандарты и стандарты предприятий по защите от коррозии, старения и биоповреждений, конкретизирующие требования, правила и нормы стандартов ЕСЗКС с учетом специфики вида техники, группы изделий и материалов.

Эффективное функционирование ЕСЗКС обеспечивает применение стандартов этой системы во взаимосвязи со стандартами других общетехнических систем, а также отраслевых стандартов и стандартов предприятий.

Таблица 6.4

Состояние разработок стандартов в развитие и совершенствование ЕСЗКС

Содержание стандарта	Группа 3			Группа 4		Группа 5	Группа 6	Группа 7	Группа 8	Группа 9
	Металлические и неметаллические неорганические покрытия			Лакокрасочные полимерные покрытия		Временная защита	Специальная электрохимическая защита	Защита от старения	Защита от биоповреждений	Коррозионные испытания
	Электрохимические	Другие виды покрытий	Эмалевые	ЛКП	Порошковые полимерные					
Термины и определения	Р	Р		Р		Р	Р	Р	Р	Р
Классификация и обозначения	Р	Р		У		Р	Р	У		Р
Условия эксплуатации	Р	Р		Р	Р	У	Р	У		У
Общие требования к выбору	Р			У		Р	Р	Р		У
Общие требования к технологическим процессам нанесения (применения)	У			Р	С	Р	Р	Р	Р	Р
Технические требования и методы контроля	У	С		У	С	Р	Р	Р	У	Р
Методы испытаний	У		С	У	У	У	Р	У	Р	У

Примечание. Стандарты, обозначенные: Р — разработаны; У — на утверждении; С — в стадии работы.

## 6.2. Содержание основных стандартов ЕСЗКС

Первые две группы стандартов развития не получили. Они касаются организационно-методических вопросов и общих требований к выбору конструкционных материалов. Остальные группы содержат требования к наиболее крупным методам и средствам защиты от коррозии: металлургические и неметаллургические неорганические покрытия (3), органические покрытия (4); временная противокоррозионная защита (5); электрохимическая защита (6); защита от старения (7); от воздействия биофакторов (8). Каждая из групп включает стандарты по терминам и определениям, классификации и обозначению, условиям эксплуатации, требованиям к выбору покрытий или средств защиты, их контролю и оценки эффективности. Завершает систему группа (9) по общим вопросам коррозии и защиты металлов. Таким образом, ЕСЗКС представляет стройную комплексную систему, насчитывающую в настоящее время более ста стандартов. В прил. 1 содержатся наименования, краткая аннотация и срок действия основных из действующих стандартов ЕСЗКС.

Состояние разработок и совершенствования стандартов ЕСЗКС по содержанию и основным группам на 1986 г. приведено в табл. 6.4.

В рамках постоянной комиссии СЭВ по сотрудничеству в области стандартизации тоже разрабатывают стандарты по узловым вопросам проблем коррозии, старения и биоповреждений. Их число составляет несколько десятков. Сведения о наиболее значимых из них приведены в прил. 2.

СССР участвует в разработке стандартов по проблемам коррозии системы ИСО.

## II

### Часть

## Защита от коррозии в естественных условиях (природных средах)

### Глава 7

## Защита от коррозии в атмосферных условиях

### 7.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм коррозии. Факторы. Модели. Прогнозирование процесса

Процесс коррозионного разрушения металла в условиях воздействия факторов окружающей воздушной среды принято называть атмосферной коррозией.

Атмосферная коррозия — наиболее распространенный вид коррозии, наносящий существенный ущерб народному хозяйству. Актуально совершенствование методов защиты от нее. Эти исследования важны практически для всех отраслей промышленности.

В процессе эксплуатации машин, оборудования и сооружений неизбежно увлажнение и загрязнение их поверхности, что является первопричиной возникновения и развития атмосферной коррозии. Образование пленочной влаги на металлоконструкции зависит от следующих факторов: относительной влажности воздуха, температуры поверхности металла, атмосферных осадков (при эксплуатации на открытом воздухе), наличия в атмосфере гигроскопичных продуктов, состояния поверхности и пористости материала (металл, конверсионное покрытие, бетон и др.) [3].

В воздухе содержится водяной пар, количество которого ( $\text{г/м}^3$ ) называют абсолютной влажностью. Влажностное состояние воздуха определяется такими параметрами, как давление водяного пара  $e$  и относительная влажность  $\phi$ . Величина  $e$  может изменяться от нуля до максимального парциального давления  $\varepsilon$ , соответствующего полному насыщению воздуха.

Абсолютная влажность увеличивается с повышением температуры (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Зависимость абсолютной влажности и максимального парциального давления от температуры

Температура, °C	Абсолютная влажность, г/м³	Максимальное парциальное давление, Па
-10	2	259
+20	17	2333
+40	51	7357

Каждому значению температуры при одинаковом атмосферном давлении соответствует определенное максимальное парциальное давление  $e$ . Эту температуру принято называть точкой росы ( $t_p$ ).

Относительная влажность  $\varphi$ , %, характеризует степень насыщения воздуха водяным паром, т. е.

$$\varphi = (e/\epsilon) \cdot 100,$$

где  $e$  — парциальное давление водяного пара, Па;  $\epsilon$  — максимальное значение парциального давления, Па.

Чем выше относительная влажность, тем слабее энергия связи влаги с воздухом. Когда  $e$  приближается к  $\epsilon$ , образуются многочисленные микрокапли, которые постепенно укрупняются и осаждаются на поверхности конструкций в виде конденсата. Причиной его образования может быть быстрое охлаждение воздуха или перепад температуры (рис. 7.1).

Еще одна причина конденсирования влаги — содержание в воздухе гигроскопической пыли или аэрозолей, снижающих  $\epsilon$ . В этом случае принимают значение условной относительной влажности  $\varphi_y$ , %, по модели:

$$\varphi_y = (\varphi_v/\varphi_p) 100,$$

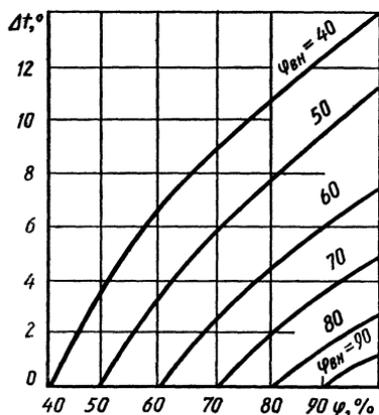


Рис. 7.1. Влияние перепада температур на повышение относительной влажности воздуха

где  $\varphi_{\text{в}}$  — влажность воздуха без учета гигроскопических продуктов, %;  $\varphi_{\text{р}}$  — равновесная относительная влажность с учетом гигроскопической пыли или аэрозолей в воздухе, %.

При любой влажности часть воды из воздуха переходит на поверхность конструкции за счет сорбции. В сухом воздухе адсорбционный слой влаги соизмерим с толщиной молекулярного слоя воды. По мере повышения относительной влажности толщина слоя влаги на поверхности увеличивается и может достигать 1 мкм и более.

Атмосферную коррозию, протекающую под молекулярным слоем влаги (до 10 нм), называют «сухой» атмосферной коррозией. Эта разновидность коррозии характеризуется поверхностным окислением металла по химическому механизму взаимодействия какого-либо реагента в газобразном виде. Например, кислород воздуха или сероводород, как примеси в воздухе, взаимодействуют с поверхностью металла (потускнение никелевых, цинковых, оловянных покрытий, латунных изделий, почернение медных, серебряных покрытий).

Окисные пленки в результате «сухой» атмосферной коррозии образуются на металлах в течение первых 2 .. 3 ч. В дальнейшем утолщение их практически прекращается. Толщина слоя окислов на стальных и омедненных поверхностях составляет 3 ... 4 нм на поверхности алюминиевых сплавов, коррозионно-стойких сталей и серебряных покрытий — 1 ... 2 нм. Процессы «сухой» атмосферной коррозии не оказывают существенного влияния на сохранность элементов конструкций, не снижают их работоспособности даже при содержании в воздухе небольших количеств агрессивных веществ. Например, полное почернение поверхности серебряных контактов приборов и аппаратуры может вызвать незначительное увеличение переходного сопротивления (до 3 %).

Относительная влажность при этих условиях составляет 30 ... 50 %. Значения ее весьма ориентировочны, т. к. они зависят от состояния поверхности. Дальнейшее повышение влажности способствует увеличению толщины пленки воды. Адсорбционные процессы от моно- и полимолекулярных взаимодействий переходят к капиллярной конденсации, вода проявляет свойства электролита, что имеет решающее значение для процессов коррозии.

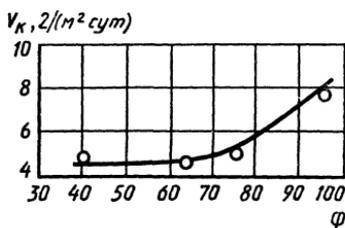
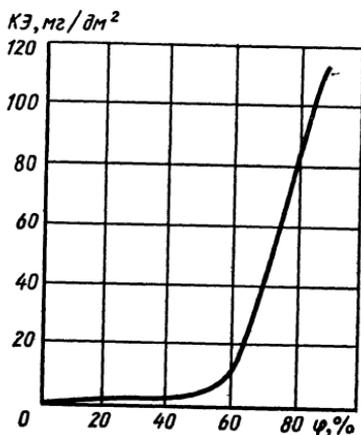


Рис. 7.2. Влияние относительной влажности воздуха на скорость коррозии стали

Рис. 7.3. Влияние относительной влажности воздуха, содержащего 0,01 % SO<sub>2</sub>, на скорость коррозии углеродистой стали



В таких условиях начинается «влажная» коррозия. Оптимальный размер пор для капиллярной конденсации 10 .. 1000 нм Ее могут также стимулировать шероховатость поверхности и загрязнения в виде твердых частиц. Интенсивная капиллярная конденсация, как и развитие коррозионных процессов, происходит при относительной влажности более 70 ... 75 % (рис. 7.2; 7.3). Эти значения влажности считают критическими  $\varphi_k$ . Экспериментально установленные значения  $\varphi_k$  для различных металлов в большинстве случаев находятся между 50 ... 70 % [14]. Атмосферная коррозия при значениях относительной влажности выше  $\varphi_k$  протекает по электрохимическому механизму.

В отсутствии загрязнений агрессивными веществами воздуха возникновение адсорбционных слоев влаги на поверхности металлов не приводит к заметным коррозионным эффектам.

При  $\varphi > 90$  % скорость коррозии сталей подчиняется модели:

$$V_k = V_0 l^{-(\varphi_0 - \varphi)},$$

где  $V_k$  — скорость коррозии при данной влажности ( $\varphi$ );  $V_0$  — скорость коррозии при  $\varphi = 100$  %;  $\varphi_0$  — влажность, соответствующая насыщению;  $l$  — толщина пленки влаги.

Активность воды в области значений  $\varphi$  между  $\varphi_k$  и 100 % возрастает примерно на порядок, поэтому скорость

коррозии  $V_{ск}$  при сверхкритической влажности  $\varphi_{ск}$  характеризуется моделью:

$$V_{ск} = V_0 \varphi_{ск}^2,$$

при этом  $\varphi_{ск} = (\varphi - \varphi_K)/(100 - \varphi_K)$ .

Длительная эксплуатация машин и сооружений в условиях относительной влажности 70 ... 98 %, загрязнений атмосферы агрессивными веществами может привести к значительным коррозионным повреждениям.

Атмосферную коррозию, протекающую при  $\varphi$  выше 98 % в условиях капельной конденсации или прямого попадания атмосферных осадков на поверхность металла с образованием фазовых пленок влаги, называют «мокрой» атмосферной коррозией. По своему механизму процесс подобен электрохимической коррозии при полном погружении металла в электролит и связан с функционированием локальных микроэлементов [16].

При эксплуатации машин и сооружений практически трудно разграничить указанные разновидности атмосферной коррозии, особенно если увлажнение поверхности изменяется (рис. 7.4). На изменение механизма процесса атмосферной коррозии может оказать влияние рост продуктов коррозии и загрязнения. Последние значительно повышают коррозионную активность пленок влаги на металле.

Загрязнения подразделяют на две группы: органического и неорганического происхождения (см. рис. 3.2). Первые попадают на поверхность извне, вторые могут попадать извне и возникать в результате взаимодействия сред с поверхностью металла. Водорастворимые загрязнения технологического характера увеличивают электропроводность пленок влаги. Малорастворимые, рыхлые, несплошные продукты коррозии (окалина) создают усло-

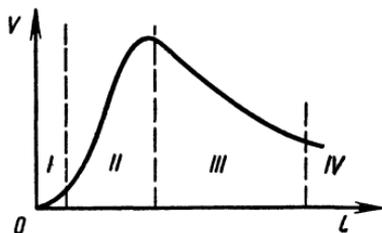


Рис. 7.4. Зависимость скорости атмосферной коррозии от толщины пленки влаги  $l$  на поверхности металла:

I — ... 10 нм, II — до 1 мкм, III — до 1 мм, IV — более 1 мм

вия работы макроэлементов. В обоих случаях коррозионные процессы усиливаются.

Загрязнение воздушных сред агрессивными компонентами происходит в результате функционирования объектов промышленности из-за технического несовершенства узлов химического и другого оборудования; негерметичности разъемных соединений; случайных проливов технических жидкостей; разгерметизации коммуникаций оборудования, наличия микродефектов в металле, проявления свойств сорбции поверхностью твердых тел с последующей десорбцией в окружающую среду; аварийных ситуаций на транспорте, в химической промышленности; нарушения правил эксплуатации и техники безопасности; сброса неполностью нейтрализованных промышленных вод и газов.

В промышленных районах воздух загрязнен разнообразными химическими соединениями. Особую опасность представляет серный и сернистый ангидриды, хлор, хлористый водород, окислы азота, фтористые соединения, разные аэрозоли.

Весьма активен серный ангидрид, образующий с парами воды в атмосфере аэрозоль серной кислоты. Сероводород под действием кислорода окисляется в сернистый ангидрид. Двуокись азота с парами воды образует азотную и азотистую кислоты. Хлор при воздействии влаги воздуха образует хлорную воду, стимулирующую процессы коррозии, а хлористый водород — разбавленную соляную кислоту, интенсифицирующую коррозионные разрушения (от равномерной коррозии углеродистых сталей до питтинга — высоколегированных сталей).

Воздействие агрессивных загрязнений на металлоконструкции зависит от их концентрации в атмосфере и в пленке влаги на металле, влажности воздуха и увлажнения поверхности металла, коррозионной стойкости последнего, продолжительности контакта, мер защиты. Ниже приведена растворимость, г/л, упомянутых веществ в воде при 20 °С.

Углекислый газ (постоянное содержание в воздухе 0,02 ... 0,04 %)	0,009
Сернистый ангидрид	39,4
Сероводород	1,35
Хлористый водород	442
Хлор	2,3
Окислы азота	0,63

Агрессивные газы оказывают существенное влияние на химический состав атмосферных осадков, так как эффект их поглощения и растворения весьма высок. Например, 1 л дождя при падении с высоты 1 км омывает более 500 м<sup>3</sup> воздуха. Снег также адсорбирует большинство газов и твердых продуктов, сбрасываемых в атмосферу предприятиями [9].

В атмосфере на значительном удалении от промышленных районов концентрации агрессивных газов невелики. Однако в условиях действующих предприятий имеются отдельные зоны, где их содержание может значительно превышать предельно допустимые концентрации (ПДК). Эти зоны могут быть как в пределах аэродинамической тени (рис. 7.5, а), так и выше ее (рис. 7.5, б).

Предложено среды, в том числе атмосферные, по степени агрессивности подразделять на четыре группы (табл. 7.2).

Коррозионное воздействие на металлоконструкцию оказывают не только влага и газы, содержащиеся в атмосфере. В ней постоянно находятся частицы твердых веществ, аэрозоли солей. Их источниками служат разрушающиеся горные породы, солончаковые почвы, приморские зоны, имеющие повышенное содержание хлоридно-сульфатных натриевых солей. К агрессивным относят воздушные массы сухих степей и полупустынь, несущие карбонатно-

Таблица 7.2

Классификация агрессивности сред

Агрессивность среды	Углеродистая сталь			Бетон	
	Скорость коррозии, мм/год	Стойкость, баллы	Снижение прочности, %	Коррозия по внешним признакам	Снижение прочности, %
Неагрессивная	До 0,01	1 ... 3	0	—	0
Слабая	0,01 ... 0,05	4 ... 5	До 5	Слабое разрушение поверхности	До 5
Средняя	0,05 ... 0,5	6	До 10	Повреждение углов	До 10
Сильная	Более 30,5	7	15	Трещины, обнажение заполнителей	Более 20

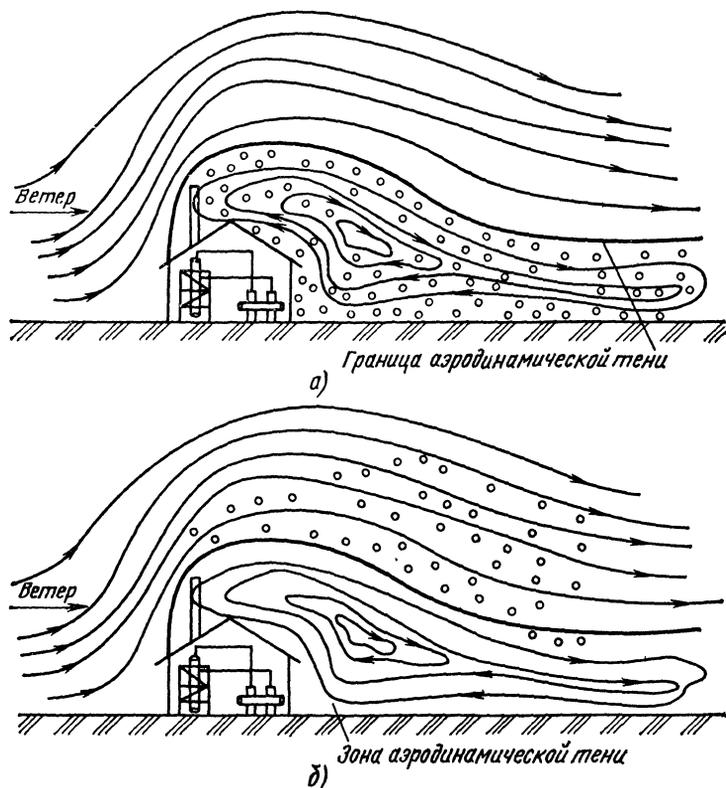


Рис. 7.5. Распространение агрессивных газов при выбросах воздуха:  
 а — в пределах зоны аэродинамической тени; б — выше зоны аэродинамической тени

сульфатные хлоридные и силикатные натриевые соли. Воздушные среды лесостепной и степной зон, содержащие гидрокарбонатно-сульфатные кальциевые соли, менее агрессивны. Атмосферу лесных зон, содержащую такие же соли в низкой концентрации, относят к неагрессивной.

Твердые частицы выделяются при сгорании различных топлив (дым), загрязняют атмосферу продукты технологических производств: минеральных удобрений, цемента, поваренной соли, угля и др. При попадании в воздух они длительное время находятся во взвешенном состоянии.

Скорость падения твердых частиц в зависимости от их размеров приведена ниже.

Диаметр частицы, мкм	Скорость падения, см/с
0,02	$1,25 \cdot 10^{-6}$
0,4	$5,01 \cdot 10^{-4}$
1	$3,13 \cdot 10^{-4}$
10	$3,13 \cdot 10^{-2}$
20	1,25

При скорости падения частиц 1 ... 1,25 см/с они могут переноситься воздушными массами на расстояние до 1 тыс. км. Мелкие частицы, в том числе коррозионно-неактивные, например, частицы кремнезема, могут стать центрами конденсации влаги из воздуха на поверхности металла. Их размер составляет  $5 \cdot 10^{-8}$  ...  $10^{-2}$  см. Более крупные — стимуляторами коррозии по механизму аэрационных пар. Кроме этого, частицы почв несут микроорганизмы и органические вещества, которые инициируют процессы атмосферной коррозии, а при достаточном накоплении — биокоррозии.

Воздушными потоками твердые частицы могут быть подняты на значительные высоты (рис. 7.6). На высоте 1 тыс. м над крупными предприятиями количество центров конденсации влаги может составлять несколько миллионов в  $1 \text{ м}^3$ . В сельской местности — около 10 тысяч. Чем больше в  $1 \text{ м}^3$  твердых частиц, тем ниже значение  $\varphi_n$ . В промышленной атмосфере даже при невысоких значениях  $\varphi_n$  в воздухе могут образовываться капли влаги.

Твердые частицы, находящиеся в воздухе, постепенно оседают на горизонтальные поверхности и под действием сил адгезии (взаимодействия с твердыми поверхностями) и аутогезии (взаимодействия между собой) удерживаются вертикальными поверхностями. Адгезия твердых частиц уменьшается с ростом их размера:

Диаметр частиц, мкм	Адгезия на поверхности углеродистой стали, %
70	100
120	32
160	16

Адгезия зависит также от шероховатости поверхности, скорости переноса, относительной влажности воздуха. При  $\varphi = 65$  ... 95 % наблюдается наибольшее адгезионное взаимодействие, так как при этих значениях  $\varphi$  капиллярные силы превалируют над другими параметрами.

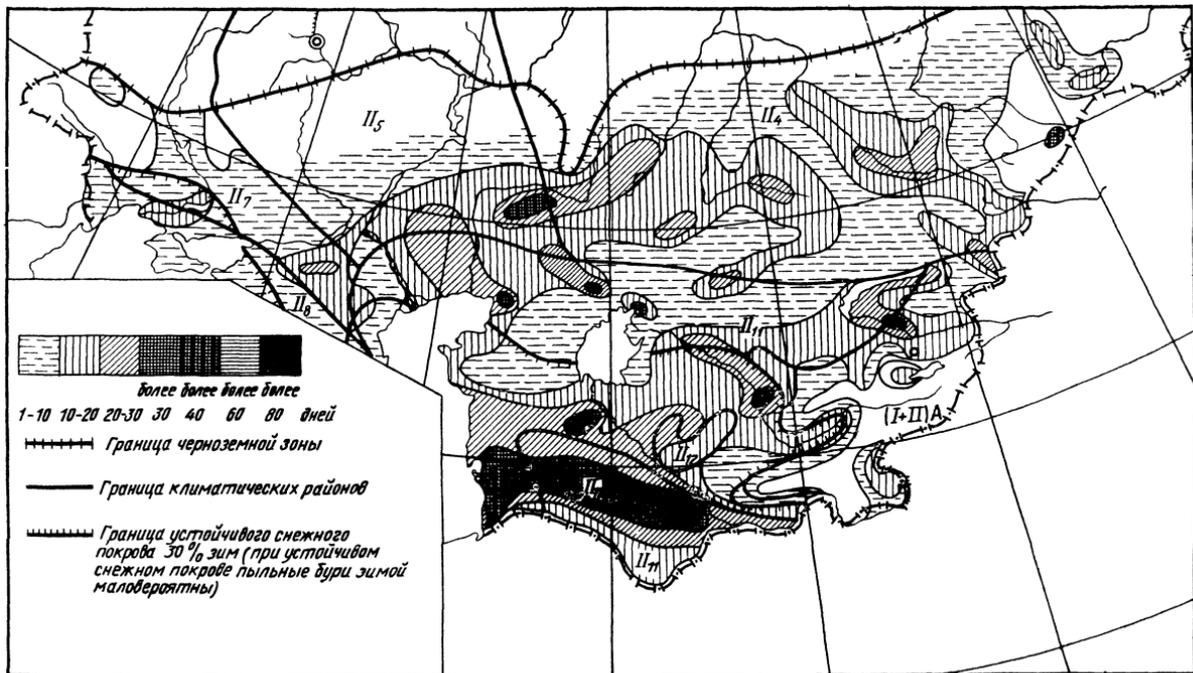


Рис. 7.6. Районирование территории СССР по числу дней с пыльными бурями. Климатические районы (ГОСТ 16350—80):

$II_4$  — умеренно холодный;  $II_5$  — умеренный;  $II_7$  — умеренно теплый;  $II_9$  — умеренно теплый с мягкой зимой;  $II_{11}$  — жаркий сухой;  $II_{12}$  — очень жаркий сухой (1+1) А — холодный и умеренный в горах

Твердые частицы — это «ядра» конденсации, стимулирующие на поверхности образование капиллярной влаги. Этот процесс способствует возрастанию сил адгезии и росту количества оседающих частиц. Наибольшую коррозионную опасность представляют частицы, обладающие высокой гигроскопичностью, при растворении которых образуются агрессивные жидкие среды (NaCl и др.).

Для правильной оценки коррозионной ситуации и прогнозирования процессов необходимо учитывать состав воздуха в приземных слоях атмосферы, а также эксплуатационные особенности машин и сооружений, размещаемых в различных районах страны.

Конструкции в открытой атмосфере подвержены воздействию осадков, агрессивных газов и аэрозолей. Скорость коррозии зависит от продолжительности увлажнения поверхности и состава агрессивных сред. Коррозионную агрессивность атмосферы оценивают в зависимости от продолжительности общего увлажнения для территории СССР от 500 до 4800 г/год. Определенное влияние оказывает климат района (умеренный, холодный и т. д.). Общую продолжительность нахождения пленки влаги на поверхности конструкции определяют как суммарную продолжительность выпадения дождя и росы, воздействия тумана и оттепелей в зимний период, а также длительность высыхания поверхности.

Для каждого географического района на основании данных за многолетний период (до 30 лет) построены карты общей продолжительности увлажнения атмосферы земной поверхности (рис. 7.7). Сравнение их с картами коррозии металлов [5] характеризует зависимость процесса коррозии от увлажнения поверхностей конструкций (рис. 7.8 ... 7.11).

Если толщина пленок влаги достигает 30 мкм и более, то длительность высыхания возрастает и в дальнейшем процесс коррозии определяется скоростью испарения влаги и частотой повторного смачивания (рис. 7.11). Скорость испарения в свою очередь определяется значением  $\varphi$ , температурой воздуха и интенсивностью воздухообмена. В табл. 7.3 приведены данные по продолжительности увлажнения поверхности металла в зависимости от толщины пленки влаги в различных климатических районах страны. Зависимости коррозионных эффектов

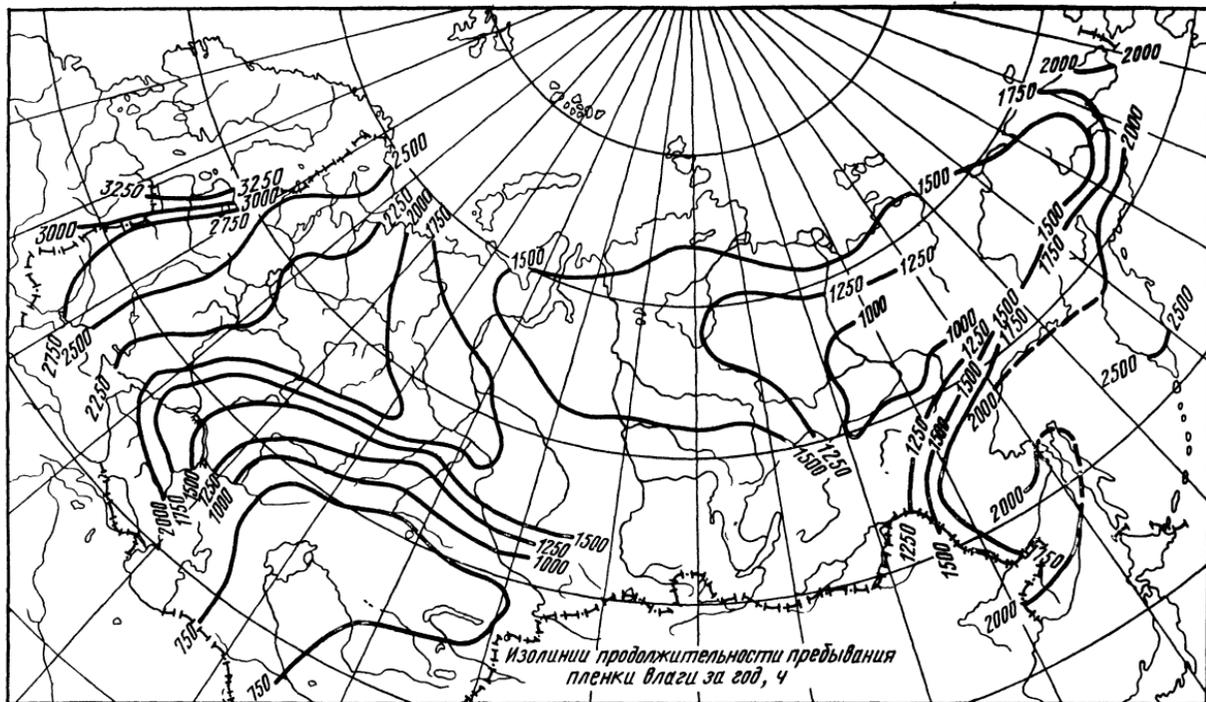


Рис. 7.7. Карта СССР продолжительности общего увлажнения атмосферы земной поверхности

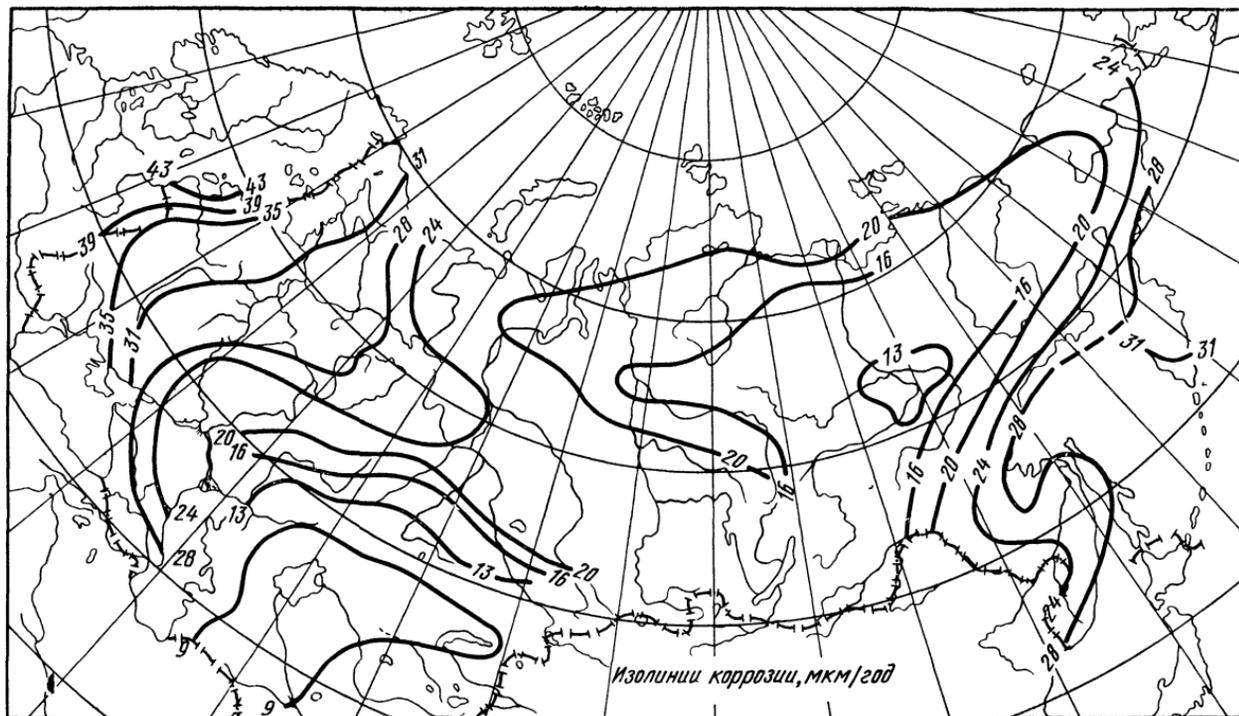


Рис. 7.8. Изолинии атмосферной коррозии стали на карте СССР

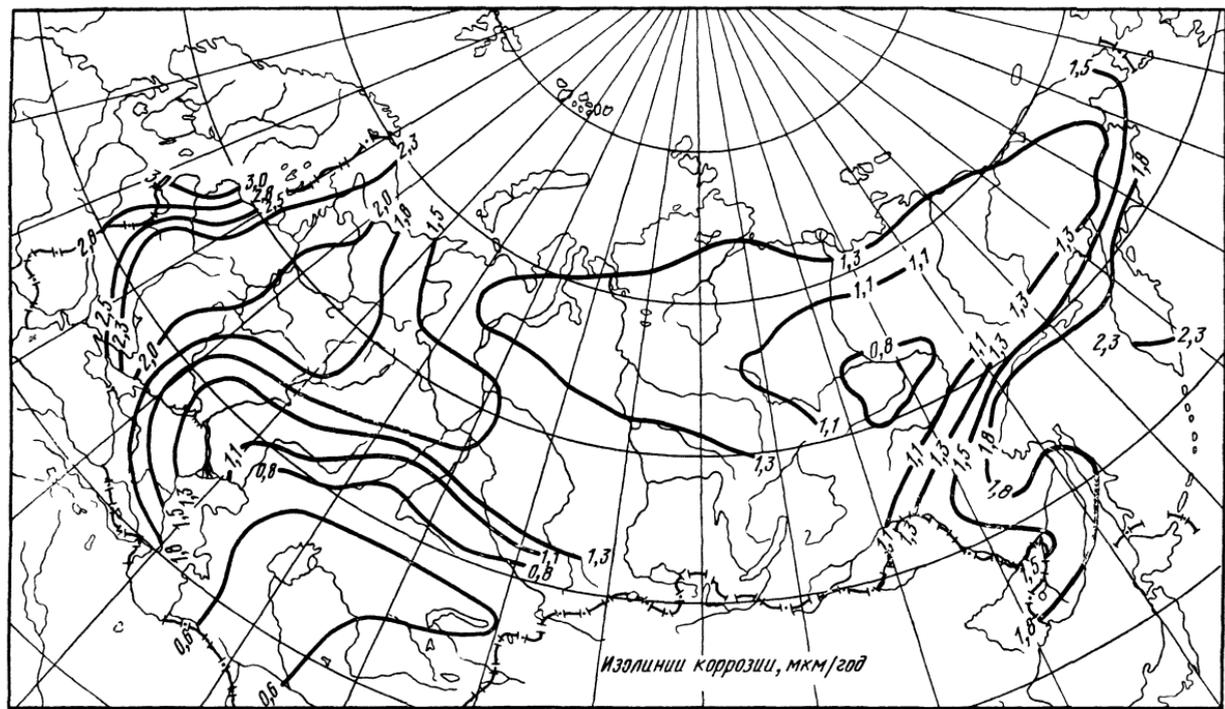


Рис. 7.9. Изолинии атмосферной коррозии цинка на карте СССР

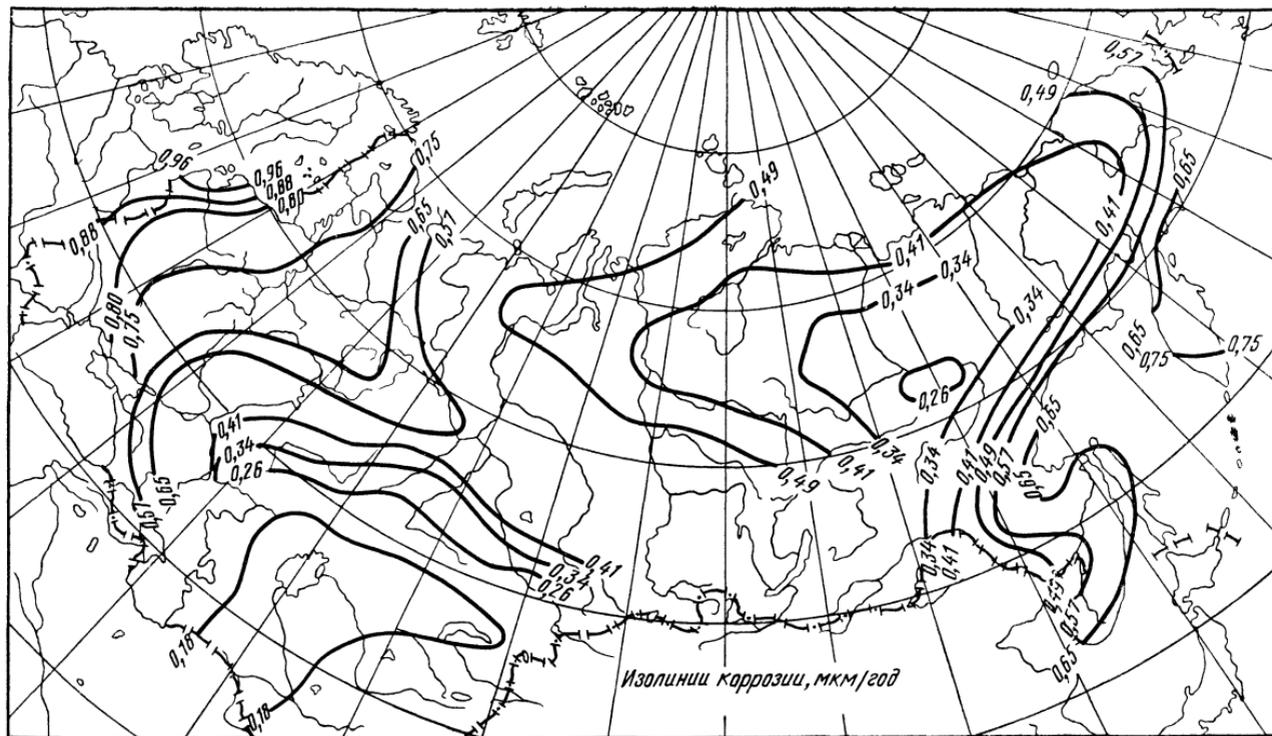


Рис. 7.10. Изолинии атмосферной коррозии меди и алюминия на карте СССР

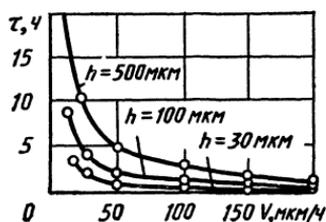


Рис. 7.11. Влияние скорости испарения и толщины пленки влаги на продолжительность смачивания поверхности

железа, цинка, меди и алюминия от продолжительности смачивания поверхности металлов показаны на рис. 7.12.

Характерная особенность атмосферной коррозии — ее зависимость от сезонных колебаний метеорологических параметров [14]. Интенсификация процесса наблюдается в весенне-летний и летне-осенний периоды, что совпадает с повышенными значениями  $\varphi$  и количества атмосферных

Таблица 7.3

Влияние толщины пленки влаги, мкм, на продолжительность увлажнения поверхности металла

Район	Число случаев выпадения осадков	Испаряемость, мм/ч	Продолжительность высыхания поверхности, ч					
			30	100	500	1000		
Москва	248	50	151	503	2615	5030		
Рига	307	46,8	196	653	3265	6530		
Ташкент	135	133,3	32	107	535	1070		
Якутск	98	35,4	84	280	1400	2800		
Балхаш	68	83,3	22	73	365	730		
Мурманск	207	24	260	867	4335	8670		
Район	Суммарная продолжительность пребывания пленки влаги, ч				Увеличение продолжительности смачивания поверхности за счет испарения, %			
	30	100	500	1000	30	100	500	1000
Москва	2400	2752	4764	Не высыхает	6	21	105	210
Рига	3220	3857	6469	То же	6	20	100	210
Ташкент	1250	1325	1753	2288	2,5	8,5	43	86
Якутск	890	1086	2206	3606	9,5	31,5	156	315
Балхаш	640	691	983	1348	3,5	11,5	57	112
Мурманск	2674	3281	Не высыхает		9,8	32	162	325

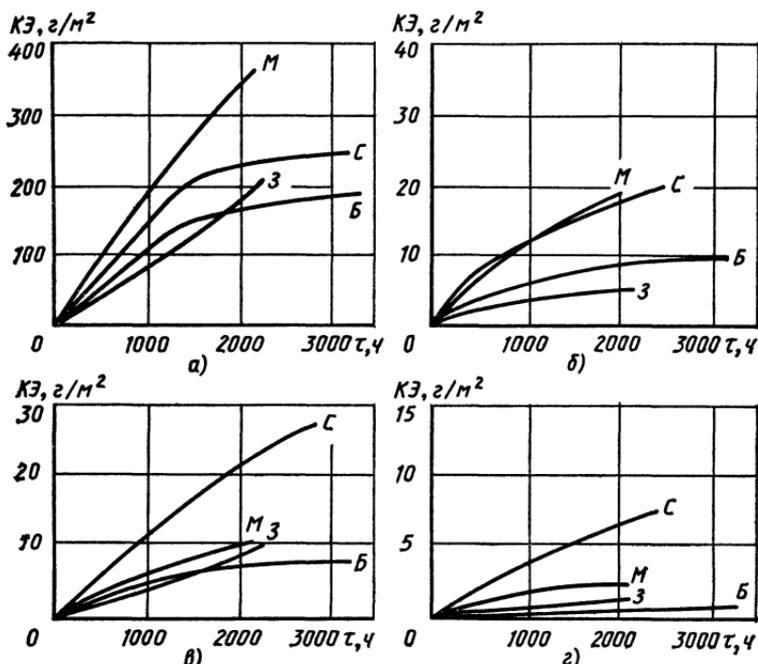


Рис. 7.12. Коррозионный эффект КЭ на стали (а), цинка (б), меди (в), алюминия (г) в зависимости от продолжительности смачивания  $t$  поверхности, рассчитанной по метеорологическим данным при испытании в атмосферных условиях на климатических станциях в Москве (М), на Севере (С), в Звенигороде (З), в Батуми (Б)

осадков. В средней полосе СССР наибольшее увлажнение фазовыми пленками происходит при температуре  $0 \dots 5^\circ\text{C}$ . Если для металла продолжительность смачивания фазовыми пленками — основной фактор развития атмосферной коррозии, то для капиллярно-пористых материалов (бетон, асбоцемент и пр.) основной фактор — многократное замораживание и оттаивание, т. е. количество циклов перехода температуры через  $0^\circ\text{C}$  (рис. 7.13). Суровость климата характеризуется количеством дней при отрицательной температуре с учетом охлаждающего действия ветра — градусо-дней, которые определяются как произведение среднемесячной температуры на количество дней в холодный период года. Для различных климатических районов эта величина составляет  $300 \dots 5000$ .

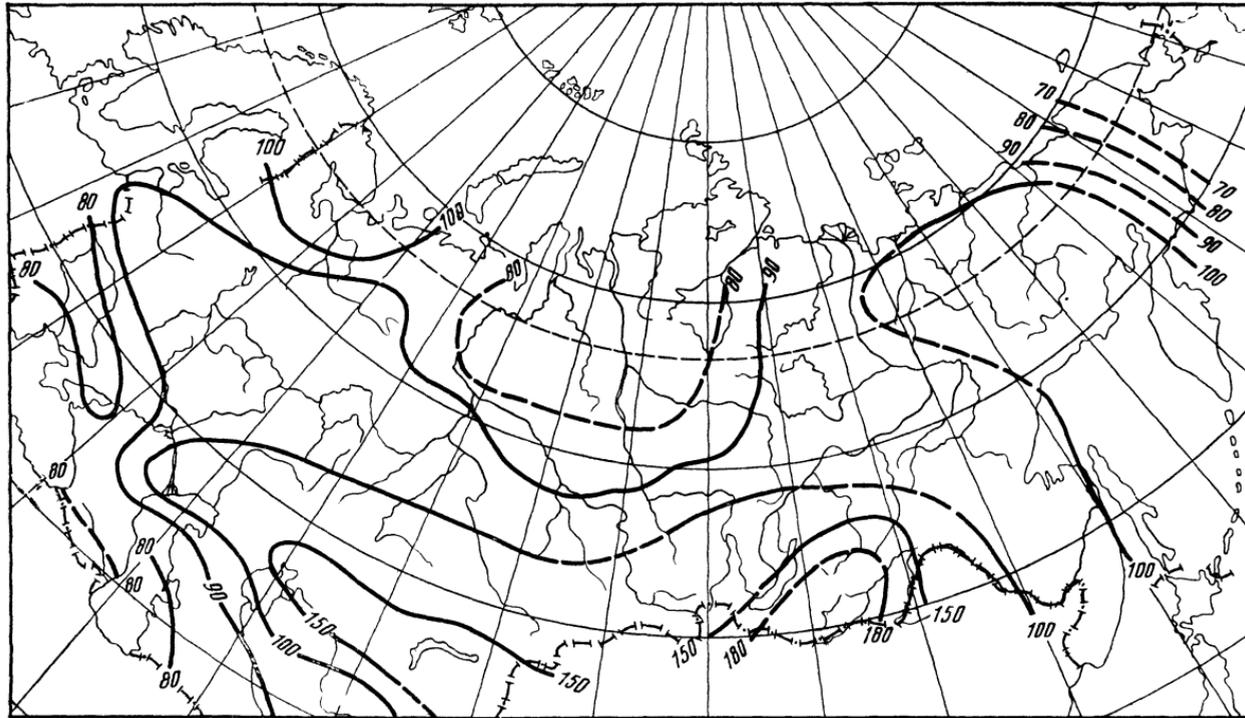


Рис. 7.13. Изолинии, характеризующие количество циклов перехода температур через 0 °С за год (ГОСТ 16350—80)

Температурный фактор оказывает на процессы коррозии неоднозначное влияние.

Время увлажнения поверхности и содержание загрязнений в пленках влаги зависит от температурного фактора (сезонных температур). Область температур открытой атмосферы можно ограничить диапазоном  $-50 \dots 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . В области положительных температур при сохранении пленок влаги на поверхности машин наблюдается увеличение скорости коррозии с повышением температуры. Однако на открытом воздухе с ростом температуры интенсифицируется процесс испарения влаги и поверхность высыхает. Коррозионные процессы при понижении (до минусовых) температур обычно замедляются. Но в сельской местности в зимние периоды наблюдалось повышение скорости коррозии металлов. Оказалось, что фоновая концентрация сернистого газа зимой изменяется от 0,007 до 0,035 мг/м<sup>3</sup>. Это и было причиной интенсификации коррозии [10].

Квазиджидкие пленки воды толщиной несколько нанометров сохраняются на поверхности металлов при низких температурах воздуха от  $-10$  до  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Сохранение высокой подвижности молекул воды в адсорбированном состоянии способствует течению коррозионных процессов с ощутимой скоростью в области отрицательных температур.

Отдельные виды загрязнений оказывают существенное влияние на время увлажнения поверхности. Механические загрязнения и особенно мицелий грибов способствуют сохранению водных пленок на поверхности конструкции в широком диапазоне температур.

Приведенные примеры показывают, что для определения скорости атмосферной коррозии недостаточно иметь данные по влажности, температуре и загрязненности окружающего воздуха. Для объективного и достоверного суждения о процессах коррозии необходимо знание продолжительности, степени увлажнения поверхности и характера загрязнений последней. Эти факторы, а также рН водных пленок, воздухообмен и общая продолжительность эксплуатации объекта, как отмечено в гл. 1, являются решающими при развитии атмосферной коррозии.

При рассмотрении объекта исследований металл—среда с позиций плохо организованной системы, где многие

явления не детерминированы, а причинность связей недостаточно изучена, на основе логических соображений и сведений об общем механизме атмосферной коррозии процесс можно описать математическими моделями. Современный уровень развития теории атмосферной коррозии, измерительной и вычислительной техники позволяет проверить эти модели.

Для построения моделей атмосферной коррозии в качестве предпосылок можно принять следующие положения:

коррозионный эффект (КЭ) характеризует коррозионные потери и является функцией времени увлажнения  $\tau$  металла адсорбционными или фазовыми (за счет прямого попадания воды) пленками, а также функцией концентрации,  $c$ , агрессивного компонента в атмосфере и в пленке влаги на поверхности;

увлажнение поверхности зависит от влажности воздуха, температуры, солнечной радиации, воздухообмена и других факторов.

В общем виде:

$$КЭ = f(\tau, c).$$

Для определения скорости атмосферной коррозии предложена общая модель процесса:

$$КЭ = V_a \tau_a + V_\phi \tau_\phi,$$

где  $V_a$ ,  $V_\phi$  — соответственно скорость коррозии металлов под адсорбционной и фазовой пленками влаги;  $\tau_a$ ,  $\tau_\phi$  — продолжительность увлажнения поверхности адсорбционной и фазовой пленками влаги.

Деление водных пленок на две упомянутые группы обусловливается различием их физико-химических свойств [10]:

поверхностная и объемная электропроводимость воды в адсорбированном состоянии ниже, чем в объемной фазе;

температура фазовых переходов воды в адсорбированном состоянии ниже, чем в объемной фазе. Установлено, что при температурах до  $-20^\circ\text{C}$  на поверхности твердых тел существует квазижидкая пленка воды;

растворение газов в адсорбционной пленке воды становится заметным только с определенных толщин, напри-

мер, сернистый газ начинает заметно растворяться только при наличии 5 ... 8 молекулярных слоев влаги;

толщины адсорбционных слоев влаги зависят не только от относительной влажности, но и от температуры воздуха, и, как правило, имеют максимум в области, близкой к нулевой температуре.

Область перехода к фазовым пленкам характеризуется толщинами  $10 \dots 10^2$  нм.

При допущении, что скорость коррозии металла под адсорбционными пленками влаги — линейная функция концентрации загрязнения в атмосфере, выражение принимает следующий вид:

$$KЭ = V_a \tau_a + \alpha C \tau_a + V_\phi \tau_\phi,$$

где  $\alpha$  — коэффициент, характеризующий влияние загрязнения (сернистый газ или аэрозоль хлорида) на коррозионный процесс (табл. 7.4);  $C$  — концентрация загрязнения атмосферы;  $\tau_\phi$  — суммарное время за год увлажнения поверхности жидкофазными и смешанными осадками в виде дождя, мокрого снега и росы;  $\tau_a$  — суммарное время за год за вычетом  $\tau_\phi$ , в течение которого  $\phi$  превышает 80 %;  $V_a$  и  $V_\phi$  — соответственно скорости коррозии под адсорбционными и фазовыми пленками без загрязнений.

Таблица 7.4

Влияние сернистого газа и хлоридов на скорость атмосферной коррозии металлов

Загрязняющее вещество	Возрастание $\alpha^*$ скорости коррозии металлов, раз					
	Ст3	Ц1	М2	Кд1	МА2	АД1
SO <sub>2</sub>	75	120	80	70	70	—
Cl'	—	1,2	—	1,5	—	25

\*  $\alpha$  показывает, во сколько раз возрастает скорость коррозии металла при введении в условно чистую атмосферу 1 мг/м<sup>3</sup> сернистого газа или при осаждении на поверхность металла 1 мг/м<sup>2</sup> хлоридов в сутки.

С учетом возможности нескольких видов загрязнений атмосферы (при невысоких концентрациях) это выражение может быть уточнено следующей интерпретацией модели:

$$KЭ = V_a \tau_a + \sum_1^n \alpha_n \cdot C_n \tau_a + V_\phi \tau_\phi, \quad (1)$$

где  $\alpha_1$  и  $C_1$  — значения параметров сернистого газа;  $\alpha_2$  и  $C_2$  — то же, аэрозоля хлоридов;  $\alpha_3$  и  $C_3$  — то же, механических загрязнений (кремнезема);  $\alpha_4$  и  $C_4$  — то же, микробных загрязнений;  $\alpha_n$ ,  $C_n$  — то же, других промышленных загрязнений.

При эксплуатации техники в отапливаемых помещениях  $\tau_\phi = 0$ , поэтому выражение упрощается:

$$KЭ = \left( V_a + \sum_1^n \alpha_n \cdot C_n \right) \tau_a. \quad (2)$$

Приближенная характеристика атмосферной коррозии некоторых металлов в промышленных районах дана в следующем ряду [3]:

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

По эмпирическим данным для расчета скорости коррозии как зависимости от относительной влажности и концентрации сернистого газа получена следующая модель:

$$V_k = 1,028 \cdot 10^{-3} (\varphi - 48,4) \times C_{SO_2} = 1,028\eta,$$

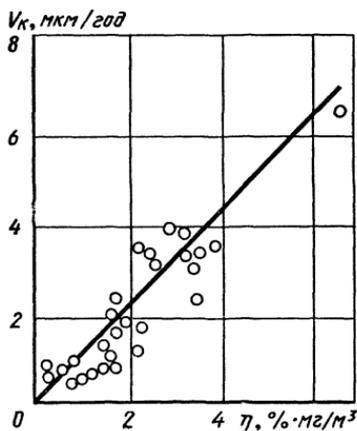


Рис. 7.14. Зависимость скорости коррозии цинка от атмосферного фактора  $\eta$

где  $\eta$  — атмосферный фактор с учетом влияния  $SO_2$ .

Она почти идентична модели (2), построенной на логических соображениях. На рис. 7.14 показана зависимость скорости коррозии цинка от атмосферного фактора, характеризующая достоверность приведенной модели.

Имея автоматизированный измерительно - вычислитель-

ный комплекс, состоящий из датчиков увлажнения поверхности металла адсорбционными и фазовыми пленками влаги, резисторных датчиков коррозии, суммирующих и кодирующих устройств, анализаторов загрязнений в атмосфере и пленках влаги, а также ЭВМ и применяя методы планирования эксперимента, можно получить модели для каждой из климатических зон с учетом загрязнений. Эти модели отличаются от вышеприведенных линейных, но не имеют ограничений по концентрации агрессивных компонентов.

При построении моделей методами пассивного эксперимента целесообразно руководствоваться данными по увлажнению поверхности металлов, сведениями о загрязнении атмосферы и результатами экспериментального определения скорости атмосферной коррозии, полученными на климатических станциях. Для невысоких уровней загрязнения атмосферы может быть принято допущение о линейности и использованы приведенные модели, а также карты с изолиниями коррозии соответствующих металлов.

При значительных загрязнениях атмосферы, например, промышленными веществами кинетика коррозионного процесса будет иной и модели должны строиться с учетом коррозионных эффектов, полученных экспериментально или измеренных в условиях эксплуатации машин, оборудования и сооружений.

Эти исследования проводятся с использованием математических методов планирования активного эксперимента. Такие модели пригодны для прогнозирования сроков эксплуатации металлоконструкций по коррозионному состоянию.

Влияние климатических факторов на надежность и долговечность машин подробно рассмотрено в монографии П. И. Коха [8]. Им же введен термин технической жесткости климата и погоды, под которым понимается интенсивность воздействия комплекса климатических факторов на эксплуатационные свойства материалов и надежность машин, оборудования и сооружений.

Влияние технической жесткости климата и погоды на надежность, а также классификация отказов машин, определяемых климатическими факторами, кратко рассмотрены в заключительной части настоящего справочника.

## 7.2. Особенности коррозии и защиты в замкнутом пространстве и с ограниченным обменом воздуха

Развитие процессов коррозии зависит от условий эксплуатации и хранения техники.

Изоляция изделий от контакта с почвой на примере хранения сельскохозяйственной техники позволяет значительно снизить процессы равномерной и точечной (питтинг) коррозии стали (табл. 7.5, 7.6) [13].

Глубина питтингов стали Ст3, возникающих на незащищенных изделиях, хранящихся на поверхности почвы, составляет ~0,5 мм/год. При изоляции от контакта с почвой эта величина снижается в 5 раз, а при хранении в неотапливаемом помещении (в условиях устранения влияния атмосферных осадков) ее удается снизить еще на порядок до значений, которые практически не влияют на долговечность изделий.

Хранением сельскохозяйственной и другой техники в закрытых помещениях можно повысить усталостную

*Таблица 7.5*

**Коррозия изделий, изготовленных из стали Ст3**

Способ хранения	Потеря массы, г/м <sup>2</sup> , в течение		
	4 мес.	8 мес.	12 мес.
В закрытом неотапливаемом помещении	3	12	25
На открытой площадке	61	118	164
На поверхности почвы	136	172	208

*Таблица 7.6*

**Глубина питтингов деталей машин, изготовленных из стали Ст3**

Способ хранения	Глубина питтингов, мм, в течение		
	4 мес.	8 мес.	12 мес.
В закрытом неотапливаемом помещении	—	—	0,015
На открытой площадке	0,032	0,070	0,100
На поверхности почвы	0 2 <sup>35</sup>	0,420	0,440

Таблица 7.7

Влияние атмосферной коррозии на усталостную прочность при хранении изделий в течение 12 мес.

Способ хранения	Усталостная прочность, МПа, изделий из стали		
	Ст3	сталь 20	У8
В закрытом помещении	3,2	2,2	3,5
Под навесом	2,2	2,0	1,7
На открытой площадке	2,0	1,8	1,6
До хранения (нулевая точка)	3,4	2 5	4,0

прочность (табл. 7.7) и снизить влияние коррозии на износ изделий (табл. 7.8).

Процессы коррозии при отсутствии защиты от атмосферных влияний протекают более интенсивно. Коррозионные питтинги и язвы становятся концентраторами напряжений и снижают усталостную прочность и сопротивление износу соответствующих деталей.

Ограничение атмосферных влияний (установление под навесами и в закрытых помещениях) в сочетании с мероприятиями по консервации при хранении (нанесение временных микровосковых покрытий) позволит устранить процессы снижения усталостной прочности и изнашивание (до исходных значений, характерных для данного металла)

В связи с изложенным следует обращать особое внимание на мероприятия по хранению машин и оборудования

Таблица 7.8

Влияние атмосферной коррозии на изнашивание при хранении изделий в течение 8 мес.

Способ хранения	Скорость изнашивания, мг/дм <sup>2</sup> ·мин, изделия из стали	
	Ст3	сталь 45
В закрытом помещении	5,2	4,2
На открытой площадке	10,4	8,2
На поверхности почвы	10,4	8,5
До хранения (нулевая точка)	4,1	3,6

и проведение профилактических работ по восстановлению сооружений. При хранении сельскохозяйственной техники различают три вида хранения: межсезонное, кратковременное и длительное (ГОСТ 7751—79) [13].

На межсезонное хранение ставят машины, нерабочий период которых менее 10 дней, на кратковременное, если продолжительность его составляет 10 ... 60 дней, и на длительное — более 2 мес.

Машины хранят также тремя способами: на открытых оборудованных площадках, под навесом и в закрытых помещениях. Лучший способ хранения — последний (см. табл. 7.5—7.8).

Места хранения машин, агрегатов и деталей располагают на расстоянии не менее 50 м от жилых, складских и производственных помещений, не менее 150 м от мест хранения огнеопасных материалов и не более 100 м от ремонтных цехов. Необходимо учитывать направления господствующих ветров и предусматривать защиту от снежных заносов.

Площадки покрывают бетоном или асфальтобетоном. Размеры площадок, навесов и закрытых помещений определены с учетом габаритов изделий, расстояний между ними и их рядами, а также производственной программы ремонтного предприятия и режима хранения.

Снятые с машин сборочные единицы обычно хранят на складе, который должен иметь три изолированных помещения для аккумуляторных батарей, для резинотехнических изделий (РТИ) и для остальных узлов и агрегатов температурно-влажностный режим (ТВР) на складах: при температуре  $+5 \dots +30 \text{ }^\circ\text{C}$  (для РТИ —  $+5 \dots +15 \text{ }^\circ\text{C}$ ), по влажности  $\varphi < 70 \%$  (для РТИ —  $60 \dots 70 \%$ ). Аккумуляторные батареи хранят в отключенном состоянии. Уровень и плотность электролита должны соответствовать требованиям ГОСТ 9590—79.

Хранение машин с пневматическими колесами осуществляется на специальных подставках. Давление воздуха в шинах снижают до значения 70 ... 80 % от нормального. Просвет между шинами и опорной поверхностью до 8 ... 10 см. Консервацию проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 9.014—78 и ГОСТ 7751—79 [13].

В отапливаемых помещениях ТВР зависит от особенностей производственного технологического процесса. Влия-

Таблица 7.9

ТВР помещений в зимний период

Режим	φ, %, внутри помещений при t, °C		
	до 12	12 ... 24	более 24
Сухой	До 60	До 50	До 40
Нормальный	60 ... 75	50 ... 60	40 ... 50
Влажный	Более 75	60 ... 70	50 ... 60
Мокрый	—	>75	>60

ние климатических факторов наружной атмосферы сказывается в основном на ограждающих конструкциях.

Все помещения в зависимости от температуры *t* и относительной влажности φ подразделяют на 4 категории (табл. 7.9).

В отапливаемых помещениях характерны устойчивые значения *t* и φ в зимнее время года благодаря мероприятиям по герметизации и постоянной работе систем отопления.

При наличии внутри помещения источников влаги (химические и электрохимические производства) относительная влажность может повышаться до 75 ... 80 % (мокрый режим). Этому способствует также нарушение технологических процессов, дефекты оборудования, недостаточная эффективность теплоизоляции ограждающих конструкций и др.

Повышенная влажность в помещении в сочетании с агрессивными средами производств представляет большую коррозионную опасность. Наиболее эффективны в этом случае мероприятия по снижению влажности. Например, вентиляция, осушка воздуха, изоляция «зеркала испарений» агрессивных растворов, а не совершенствование методов и средств защиты металлоконструкций.

В большинстве помещений с нормальным ТВР в летнее и особенно осеннее время происходит увеличение φ. Это связано с «разгерметизацией» помещений. Если в помещении нет избыточных тепловыделений, оказывающих влияние на ТВР, средние значения φ<sub>вн</sub> могут быть рассчитаны на модели:

$$\varphi_{\text{вн}} = K [\varphi_{\text{вн}}^{\text{отапл}} \tau_1 + \varphi_{\text{нар}}^{\text{ср}} (365 - \tau_1)] / 365,$$

где  $K$  — коэффициент, учитывающий суточные колебания влажности для данного типа здания ( $K = 1,1 \dots 1,5$ );  $\varphi_{\text{вн}}^{\text{отапл}}$  — относительная влажность внутри помещения в отапливаемый период года, %;  $\tau_1$  — продолжительность отапливаемого периода для данного района, сут;  $\varphi_{\text{нар}}^{\text{ср}}$  — средняя относительная влажность наружного воздуха в неотапливаемый период года, % (по климатическим данным).

Повышение содержания агрессивных загрязнений в воздухе помещений может произойти в результате испарения различных растворов из-за неплотности оборудования даже в условиях его работы под разрежением. Особую опасность при этом представляют легколетучие низкокипящие вещества. Приточно-вытяжной вентиляцией можно достигнуть снижения концентрации таких веществ до норм ПДК.

В действующих нормативных документах степень агрессивности газовых сред определяют в зависимости от групп газов, их концентрации и  $\varphi$  воздуха (табл. 7.10).

Характеристика влияния агрессивности атмосфер в зависимости от условий эксплуатации (хранения) изделий приведена в табл. 7.11.

Из табл. 7.11 следует, что воздействия очень жестких условий влажного тропического климата могут быть снижены хранением изделий в помещениях с регулируемым ТВР.

Концентрации групп А и Б характерны для рабочих зон помещений и соответствуют примерно нормам ПДК.

Таблица 7.10

Зависимость агрессивности газов от их концентрации

Газ	Концентрация газа, мг/м <sup>3</sup> , по группам агрессивности			
	А	Б	В	Г
CO <sub>2</sub>	≤1000	>1000	—	—
SO <sub>2</sub>	≤0,5	0,5 ... 10	11 ... 200	201 ... 1000
HF	≤0,02	0,02 ... 5	5,1 ... 10	11 ... 100
H <sub>2</sub> S	≤0,01	0,01 ... 5	5,1 ... 100	>100
NO <sub>2</sub>	≤0,1	0,1 ... 5	5,1 ... 25	26 ... 100
Cl <sub>2</sub>	≤0,1	0,1 ... 1	1,1 ... 5	5,1 ... 10
HCl	≤0,05	0,05 ... 5	5,1 ... 10	11 ... 100

Таблица 7.11

Характеристика агрессивности атмосферы по отношению к металлоконструкциям

Содержание агрессивных веществ в воздухе	Условия размещения изделий	Условия эксплуатации (хранения) для климатического района			
		умеренного	холодного	сухого	влажного
<0,02 мг/м <sup>3</sup> (SO <sub>2</sub> ) <0,03 мг/м <sup>2</sup> ·сут (Cl')	На открытой площадке	С	С	С	Ж
	Под навесом	С	С	С	Ж
	В закрытом помещении С регулируемым ТВР	С	С	Л	Ж
0,02 ... 0,2 мг/м <sup>3</sup> (SO <sub>2</sub> ) 0,03 ... 2 мг/м <sup>2</sup> ·сут (Cl')	На открытой площадке	Ж	Ж	С	ОЖ
	Под навесом	Ж	Ж	С	ОЖ
	В закрытом помещении С регулируемым ТВР	С	С	С	Ж
0,2 мг/м <sup>2</sup> (SO <sub>2</sub> ) 2 ... 200 мг/м <sup>2</sup> ·сут (Cl')	На открытом воздухе	ОЖ	Ж	—	ОЖ
	Под навесом	ОЖ	Ж	—	ОЖ
	Закрытое помещение С регулируемым ТВР	Ж	Ж	—	Ж
		С	С	—	С

Примечания. 1. Условия эксплуатации делятся на 4 группы: Л — легкие, С — средние, Ж — жесткие, ОЖ — очень жесткие.

2. Климат характеризуется следующими данными:  
 умеренный —  $t_{\text{ср max}} +40^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{ср min}} -40^{\circ}\text{C}$ ;  
 холодный —  $t_{\text{ср min}} -40^{\circ}\text{C}$ , обледенение, ветры со снежной пылью;  
 сухой —  $i_{\text{ср max}} > +40^{\circ}\text{C}$ , интенсивная солнечная радиация, ветры с песком и пылью;  
 влажный —  $t > +20^{\circ}\text{C}$  при  $\phi > 80\%$  до 12 ч в сутки в течение 2 ... 12 мес. в году; ливневые дожди, биологический фактор, интенсивная солнечная радиация.

Концентрации групп В и Г могут быть в технологических вентиляциях, газоходах, трубах, сооружениях (в 400 раз и более превышают ПДК).

По воздушной среде помещения классифицируют на 9 категорий (табл. 7.12).

В зависимости от планируемой эксплуатации оборудования в той или иной категории помещений должна быть предусмотрена его соответствующая защита. Например, элементы конструкций электрооборудования и аппаратуры предусмотрено защищать от воздействия окружающей среды по группам: открытая, защищенная, водозащищенная, пыленепроницаемая (закрытая), защищенная с уплотнением, взрывозащищенная (в двух вариантах: взрывонепроницаемая и повышенной надежности против взрыва).

В замкнутом объеме без источников водяного пара при понижении температуры абсолютная влажность остается постоянной, а относительная влажность увеличивается до 100 % до момента, при котором температура воздуха станет равной температуре точки росы. При дальнейшем понижении температуры вследствие конденсации влаги абсолютная влажность уменьшается на величину, соответствующую количеству сконденсированной воды. Относительная влажность в этом случае остается постоянной и равной 100 %. По этой причине при использовании герметичных корпусов с постоянным внутренним объемом необходимо учитывать возможность выпадения росы при понижении температуры воздуха. Следовательно, герметизация как таковая не предохраняет от возникновения влаги внутри приборов [15].

На рис. 7.15 приведена кривая изменения  $a$  и  $\varphi$  от  $t$  в замкнутом объеме.

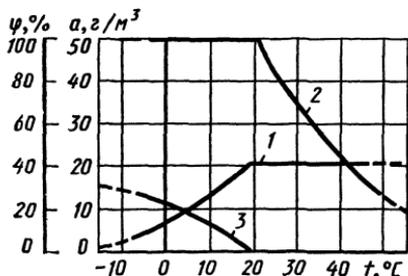


Рис. 7.15. Зависимость абсолютной и относительной  $\varphi$  влажности от температуры  $t$  в замкнутом объеме: 1 —  $a$ ; 2 —  $\varphi$ ; 3 — количество конденсата, г/м³

Таблица 7.12

Классификация помещений по характеру воздушной среды

Категория	Общая характеристика помещений	Соответственно параметры ф, %, и t, °С	Внешние признаки	Назначение помещений
1	Сухие	60, <30	Нормальные условия, отсутствие признаков, перечисленных в категориях 5 ... 9	Механические, механосборочные, инструментальные, электроремонтные цехи, электромашинные залы прокатных и других цехов, незаглубленные насосные, воздушные компрессорные, вентиляционные станции, общественно-бытовые и жилые помещения
2	Влажные	60 ... 75, <30	Пары или конденсирующаяся влага в небольших количествах в воздухе	Дрожжевые цехи гидролизных заводов, размольные цехи бумажно-картонных фабрик, составные и керамические цехи стекольных заводов, цехи текстильной промышленности, заглубленные насосные станции, кухни в квартирах, отапливаемые подвалы и т. п.
3	Сырые	>75, ~30	Повышенное содержание влаги в воздушной среде	Сырьевые отделения глиноземных и цементных заводов, цехи металлопокрытий, неотопливаемые подвалы, кухни столовых, прачечные, очистные сооружения: биофильтры, отстойники и т. д.
4	Особо сырые	~100, ~30	Потолок, пол, стены и предметы в помещениях покрыты влагой	Бани, бассейны и т. п.

Продолжение табл. 7.12

Категория	Общая характеристика помещений	Соответственно параметры $\Phi$ , %, $t$ , °C	Внешние признаки	Назначение помещений
5	Жаркие	$>30^{\circ}\text{C}$	Высокая температура воздуха. Помещения одновременно могут быть пыльными, а иногда и влажными	Печные, завалочные и разливочные цехи мартеновских, электросталеплавильных, литейных и коксохимических производств, доменные, термические, прокатные цехи (горячего металла) и т. п.
6	Пыльные	Широкий диапазон $\Phi$ и $t$	Наличие технологической пыли в воздухе, оседающей на поверхностях и проникающей внутрь машин и аппаратов	Корпуса сортировки, дробления, резальные отделения, транспортнорочные узлы и галереи, силосные склады, отделения углеподготовки, цехи отопительных и агломерационных фабрик, коксохимических и цементных заводов, печные отделения карбидных, электродных, доменных, литейных заводов, землеприготовительные отделения литейных цехов, цехи электролиза алюминия, смесеприготовительные отделения шинных заводов и резинотехнических изделий, мукомольные мельницы и др.

Продолжение табл. 7.12

Категория	Общая характеристика помещений	Соответственно параметры $\phi$ , % и $t$ , °C	Внешние признаки	Назначение помещений
7	С химически активной средой	Широкий диапазон $\phi$ и $t$	Постоянно или длительно содержатся пары и образуются отложения, разрушающие покрытия и поверхности оборудования	Цехи производства неорганических кислот, склады химикатов; кислотный, варочный, генерационный, отбельный цехи целлюлозно-бумажной промышленности; аммиачные заводы, производство искусственного волокна, электролиза соли, меди, магния, калийные комбинаты, станции нейтрализации, отделения противокоррозионных покрытий и др.
8	Пожароопасные	То же	Присутствие горючих жидкостей с $t_{всп} > 45^\circ\text{C}$	Склады и установки по регенерации масел и других органических продуктов. Помещения, в которых выделяется горячая пыль, волокна, переходящие во взвешенное состояние; деревообделочные цехи; малозапыленные помещения мельниц и элеваторов и др.
9	Взрывоопасные	»	Горючие газы или пары, образующие с воздухом взрывоопасные смеси	Помещения, в которых используют или хранят газы или легковоспламеняющиеся жидкости, образующие взрывоопасные смеси с кислородом воздуха при нормальных режимах работы, химические производства и т. п.
<p><b>Примечание.</b> Помещения 8-й и 9-й категорий подразделяют на ряд категорий по степени опасности сред и возможности возникновения неисправностей оборудования и аварийных ситуаций.</p>				

В природных условиях предел изменения  $a$  в приземном слое атмосферы колеблется от 0,1 (в полярных районах) до 30,4 г/м<sup>3</sup> (в зоне влажных тропиков). Суточные колебания влажности в зонах умеренного и холодного климата обычно незначительны. В тропических условиях колебания происходят от 5 % (днем) до 85 % (ночью). При этом скорость изменения влажности может достигать 60 % в час.

Проникновение влаги в приборы возможно в результате капиллярного засасывания ее в крупные поры, трещины, зазоры между прокладками, т. е. при нарушении герметизации и в результате диффузии. Скорость проникновения влаги через поры и трещины определяется размерами каналов, по которым они проходят. При диаметре более 40 мкм влага попадает внутрь в жидком виде, менее 40 мкм — в парообразном состоянии.

Свойство материала поглощать влагу определяется коэффициентами проницаемости ( $P$ ), растворимости ( $S$ ) и диффузии ( $D$ ), связанными между собой по модели:

$$P = DS.$$

Усредненные значения перечисленных коэффициентов для различных изоляционных материалов приведены в табл. 7.13.

Прямое водопоглощение материалом может привести к ухудшению его эксплуатационных свойств. Поглощение

Таблица 7.13

**Усредненные значения коэффициентов, характеризующих водопоглощение изоляционных материалов**

Материал	$P \cdot 10^{16}$ , кг/м <sup>3</sup> ·с·Па	$S$ , кг/м <sup>3</sup> ·Па	$D \cdot 10^{17}$ , м <sup>2</sup> /ч
Фторопласт	0,10	0,12	8,34
Полиэтилен	0,62	0,58	6,38
Полистирол	4,16	0,13	332,00
Полиуретан	0,11	3,98	2,78
Лавсан	8,34	6,03	13,90
Эпоксидная смола	1,66	6,75	2,23
Кремнийорганическое покрытие	4,16	6,00	83,50
Поливинилхлорид	2,08	3,74	5,55

многими полимерами воды до 1 % ведет к увеличению линейных размеров деталей на 0,2 %, а потеря 1 % воды к их сокращению до 2 %. Средние значения влагопоглощения, %, по отношению к массе материала приведены ниже.

Полистирол, полиэтилен, кремнийорганическое покрытие	До 0,01
Винипласт, эпоксидные смолы . . . . .	0,01 ... 0,1
Поливинилхлорид, полиуретан . . . . .	0,1 ... 0,5
Текстолит, стеклотекстолит, гетинакс . . . . .	0,5 ... 2,0
Полиамиды, полиэфирные пленки . . . . .	2,0 ... 5,0
Пластмасса на основе древесного шпона, фенолформальдегидные смолы . . . . .	Более 5,0

Водопоглощение или потеря влаги ведет к деформации изоляционного материала, нарушению герметизации, заклиниванию подвижных узлов, растрескиванию поверхности, изменению электротехнических характеристик, коррозионным эффектам.

Загрязнение воздуха органическими соединениями при эксплуатации элементов конструкций машин в условиях замкнутого пространства может происходить в результате выделения ингредиентов при деструкции полимерных материалов (табл. 7.14).

Замкнутые пространства имеются практически в любых конструкциях — приборные отсеки, коробка энергопроводов, узлы строительных сооружений, наконец, тара и упаковка при хранении и транспортировке изделий и запасных частей.

Идеальная упаковка предполагает полное исключение доступа паров воды и агрессивных газов из окружающего воздуха, а также предотвращение уноса ингибитора из замкнутого пространства.

На рис. 7.16 показаны варианты эластичной и жесткой упаковок с частичной (*а, б*) или полной (*в, г, д, е*) изоляцией от окружающего воздуха. Наличие силикагеля предотвращает образование конденсата на поверхности изделия из-за возможного перепада температур. Однако насыщение пространства летучими ингредиентами ЛКП и продуктами деструкции в результате старения полимеров не исключено. Накопление их и воздействие будет возрастать с повышением герметизации (от варианта *а* до *е*).

Конструктивные особенности радиоэлектронного оборудования (РЭО) таковы, что возникают системы замкну-

Таблица 7.14

Выделение активных ингредиентов при деструкции полимеров

Ингредиент	Полимер							
	Фено-пласт	Амино-пласт	Полиамид	Вини-пласт	Эпоксид	Акрилат	Полиэфир	Резина
Муравьиная кислота		+						
Формальдегид	+	+	+					
Аммиак	+	+		+	+			
Уксусная кислота	+					+		
Пластификаторы				+				
Хлористый водород	+			+	+			
Кислый катализатор		+			+			
Метиловый спирт			+					
Адипиновая кислота			+					
Малеиновая кислота							+	
Фумаровая кислота							+	
Ацетаты						+		
Серосодержащие соединения								+

тых пространств с ограниченным обменом воздуха. Внутри герметичных корпусов приборов может накапливаться конденсационная влага за счет перепадов температур. Такое же явление наблюдается в штепсельных разъемах (ШР) и внутри многожильных проводов. В последнем случае из-за неплотного прилегания друг к другу проводов создаются щелевые зазоры (рис. 7.17). Конденсационная влага сохраняется на развитой поверхности проводников длительное время. В ней накапливаются газовые компоненты воздуха, концентрация которых во времени

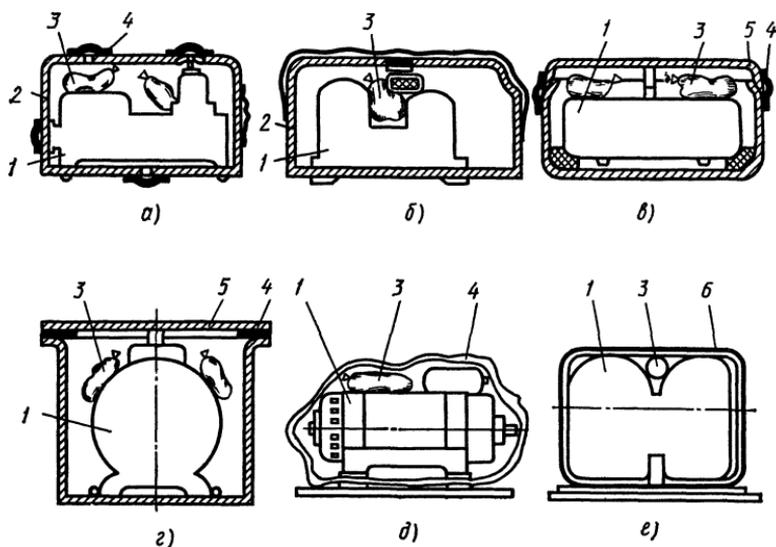


Рис. 7.16. Варианты упаковок изделий с частичной и полной изоляцией:

*a* — локальная герметизация отдельных неплотностей в корпусе; *б* — герметизация части корпуса; *в* — герметизация стыка защитного футляра; *г* — металлический контейнер; *д* — чехол из полимерной пленки; *е* — полная герметизация;

1 — изделие; 2 — корпус изделия; 3 — силикагель; 4 — изоляционный материал; 5 — герметичная тара; 6 — герметичное покрытие

растет. Диффузия кислорода воздуха к поверхности металла в верхних слоях электролита (точки  $A_1$  и  $A_2$ ) значительно больше, чем в глубине (точка  $B$ ). Вследствие этого возникают микроэлементы с разностью потенциалов. На металле в точках  $A_1$  и  $A_2$  потенциал будет близок к кислородному ( $\sim 0,79$  В), а в точке  $B$  — приближаться к потенциалу металла или окисной пленки. Эта разность потенциалов определяет скорость атмосферной коррозии

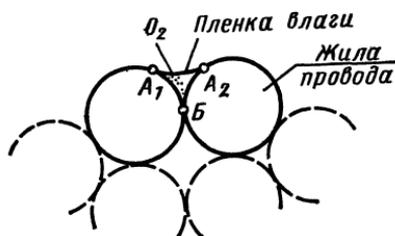
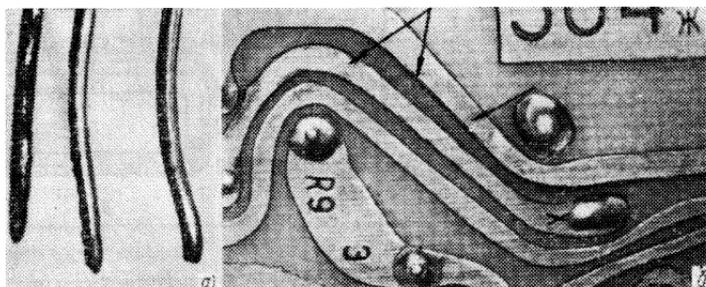


Рис. 7.17. Схема развития атмосферной коррозии в замкнутом пространстве многожильных проводов



**Рис. 7.18. Внешний вид коррозионных повреждений в замкнутых пространствах:**

*а* — ШР; *б* — печатная плата РЭО

проводов. При растворении и накоплении в пленке влаги ионов хлора, сернистого газа, гидрата окиси аммония интенсивность процесса возрастает. Возможно наложение контактной коррозии, например, в комбинированных многожильных проводах (сталеалюминиевых или сталемедных) из-за возникновения пар «провод—сердечник». Развитие щелевой коррозии проводов зависит от величины зазоров, образующихся при неплотном прилегании отдельных проволок повива друг к другу. Более интенсивная коррозия наблюдается при величинах щелей 0,04 ... 0,4 мм [12].

Большую опасность представляет конденсационная влага, образующаяся на поверхности печатных плат радиоэлектронного оборудования (РЭО). В случае производственных дефектов из-за некачественной пайки и нанесения изоляционного лакового покрытия возможны образования дендритов (рис. 7.18), которые приводят к возникновению замыканий и отказам РЭО. Для исключения указанных явлений технология пайки и нанесения изолирующего слоя должна исключать возможности образования, сохранения и накопления влаги на поверхностях печатных плат, пустоты в паяных соединениях ШР должны заполняться жидким герметиком, а сами ШР после стыковки необходимо просушивать и герметизировать полимерной пленкой с липким слоем или легко снимаемым покрытием ЛСП с ингибиторами коррозии.

### 7.3. Методы защиты. Оценка перспектив их применения, унификации, совершенствования

Наибольшее распространение для защиты от атмосферной коррозии получили следующие методы защиты:

из мероприятий воздействием на металл (конструкцию):

а) нанесение покрытий (металлических, конверсионных, комбинированных), широко используемых и перспективных;

б) легирование металлов — это метод повышения коррозионной стойкости не только в отношении атмосферной коррозии, но и в этом случае метод достаточно эффективен. Небольшие количества Си, Р, Ni, Cr в стали способствуют значительному снижению скорости атмосферной коррозии. Добавление 0,2 % Си снижало скорость коррозии в морской и промышленной атмосфере примерно на 30 ... 50 %. Легирование стали 2 % Ni или 3 % Cr снижало скорость коррозии еще на 50 ... 70 %, в том числе в условиях тропической атмосферы. Высоколегированные стали и алюминий, применяемые в конструктивных элементах зданий и сооружений, отличаются стойкостью к потускнению в городских и сельских районах, а сплав хастеллой (54 % Ni, 17 % Mo, 5 % Fe, 15 % Cr, 4 % W) — в морских атмосферах (применяется для рефлекторов морских судов);

из мероприятий воздействием на среду:

а) снижение относительной влажности путем повышения температуры воздуха или поглощения содержащейся в нем влаги. Понижение относительной влажности, как показано выше, до 50 % во многих случаях достаточно для предотвращения процессов атмосферной коррозии. Если атмосфера загрязнена гигроскопической пылью, то снижение относительной влажности должно быть больше. Этот метод эффективен за исключением случаев, когда коррозия вызывается агрессивными примесями в воздухе (кислыми или щелочными парами, летучими ингредиентами пластических материалов, древесины и т. п.). Более подробно вопросы активной защиты воздействием на среду рассмотрены в части IX справочника, так как активная защита соответствует требованиям комплексной защиты, обеспечивая одновременно предотвращения процессов старения и биоповреждений;

б) использование парофазных (летучих) ингибиторов коррозии. Перечень таких средств приведен ниже. Кроме этого, следует отметить, что в настоящее время в качестве ингибиторов коррозии целесообразно применение веществ универсального действия [1, 6] (ингибирующих также процессы старения и биоповреждений);

в) применение дополнительной защиты с помощью различных консервационных составов, легкоснимаемых покрытий, микровосковых составов также увеличивает время эксплуатации конструкций в атмосферных условиях и относится к методам комплексной защиты.

Вполне самостоятельную область защиты от атмосферной коррозии представляют мероприятия по рациональному конструированию. Наиболее полно эти вопросы рассмотрены в монографиях В. Плудека, М. Зрунека, а также в сборнике докладов под редакцией Д. Гримме [11, 7, 2]. Обобщение и рекомендации по этим мероприятиям приведены также в части IX.

#### **7.4. Защита электрохимическими и конверсионными покрытиями**

Нанесение покрытий на металл обеспечивает долговременную защиту металлоконструкций от коррозии и придает поверхности важные эксплуатационные свойства (твердость, износостойчивость и т. п.). Широкое использование электрохимических методов нанесения покрытий требует совершенствования технологических процессов в следующих направлениях:

изыскание новых эффективных растворов, позволяющих заменить в производстве цианистые электролиты;

оптимизация технологии путем уточнения состава растворов и режима проведения процессов с привлечением методов планирования экспериментов;

интенсификация процессов путем применения нагрева, перемешивания (фильтрации), тока переменной полярности, ТВЧ и ультразвука;

повышение эффективности использования процессов путем применения одних и тех же растворов с различной целью (обезжиривание и травление, обезжиривание и нанесение промежуточных покрытий, и т. п.);

освоение химических способов нанесения металлопокрытий, позволяющих получить равномерный слой осадка независимо от конфигурации детали и повысить защитные свойства покрытий при их меньшей толщине по сравнению с полученными электрохимическим путем;

применение комбинированных покрытий (многослойных и композиционных).

В табл. 7.15—7.17 приведены сведения о составе и режиме осаждения покрытий металлами и сплавами из электролитов, включая полиаддендные; о составе и режиме получения химических, металлических и конверсионных покрытий [4].

Технология электрохимических покрытий продолжает совершенствоваться. Появляются электролиты с новыми аддендами, например, электролиты на основе водорастворимых полимерных соединений. В электролиты вводят различные полифункциональные добавки, способствующие повышению качества и защитной способности покрытия, например, органические соединения, ингибирующие коррозию и биоповреждения. В практике электроосаждения металлов находят применение суспензии. Малорастворимые тонкоизмельченные частицы неорганических соединений (карбиды, бориды металлов, корунд и др.) в виде фазы внедрения достаточно равномерно распределяются в матрице металлопокрытия и придают последнему специальные свойства (твердость, износоустойчивость и т. п.). Внедряются в производство саморегулируемые электролиты (с пополнением восстанавливаемых на катоде катионов из твердой фазы соответствующей малорастворимой соли, находящейся в электролите в из-

Таблица 7.15

Электролиты и режимы электролиза

Состав электролита, г/л	Режим электролиза			Способ электролиза
	pH	t, °C	D <sub>K</sub> , А/дм <sup>2</sup>	
<b>Цинкование</b>				
250 ... 350 ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; 50 ... 100 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10 H <sub>2</sub> O; 20 ... 30 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; 8 ... 10 декстрин	3,5 ... 4,5	15 ... 30	1 ... 4	Перемешивание

Состав электролита, г/л	Режим электролиза			Способ электролиза
	pH	t, °C	D <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>	
250 ... 300 Zn (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ; 25 ... 30 NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> ; 10 ... 15 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ; 4 ... 5 CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 8 ... 10 ОП-7 (ОП-10)	3 ... 4,5	15 ... 40	1 ... 10	Фильтрация
40 ... 60 ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; 100 ... 150 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 40 ... 60 (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ; 2 ... 10 полиэтиленполиамин	6,5 ... 7,5	15 ... 30	0,5 ... 5	Перешивка
40 ... 60 ZnS <sub>2</sub> O·7H <sub>2</sub> O; 80 ... 100 NaOH; 10 ... 100 NH <sub>4</sub> Cl; 5 ... 50 полиэтиленполиамин	7,2 ... 12	15 ... 30	0,5 ... 10	Реверсия тока
<b>Кадмирование</b>				
40 ... 80 CdCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 200 ... 280 NH <sub>4</sub> Cl; 10 ... 15 полиэтиленполиамин 0,5 ... 5 желатин *1	5 ... 6	15 ... 30	0,5 ... 3	—
40 ... 60 CdSO <sub>4</sub> · <sup>8</sup> / <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O; 50 ... 100 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 10 ... 50 полиэтиленполиамин; 0,5 ... 1,5 углеводы *2	7,2 ... 7,8	15 ... 30	0,5 ... 2	—
25 ... 30 CdO; 200 ... 250 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 80 ... 120 (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ; 10 ... 15 NH <sub>4</sub> Cl	7 ... 7,5	15 ... 40	1 ... 10	Ультразвук

Продолжение табл. 7.15

Состав электролита, г/л	Режим электролиза			Способ электролиза
	pH	t, °C	D <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>	
<b>Оловянирование</b>				
30 ... 40 SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 200 ... 250 Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ; 2 ... 10 NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH; 0,5 ... 2 желатин *3	7 ... 8	15 ... 75	1 ... 4	—
50 ... 100 Na <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O; 15 ... 30 CH <sub>3</sub> COONa; 9 ... 17 NaOH	7,5 ... 8,5	60 ... 70	1 ... 4	Перемешивание
<b>Свинцевание</b>				
30 ... 80 Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 150 ... 200 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 50 ... 150 полиэтиленполиамин	7,5 ... 8	15 ... 30	0,2 ... 1	—
125 ... 200 Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ; 40 ... 60 HBF <sub>4</sub> ; 0,5 ... 1 клей столярный	<7	15 ... 30	0,5 ... 5	Перемешивание
<b>Меднение</b>				
200 ... 250 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 50 ... 70 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>*4</sup>	<7	15 ... 30	1 ... 20	Фильтрация, ультразвук
50 ... 60 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 250 ... 400 Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ; 5 ... 15 KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6 ... 7	20 ... 60	1 ... 3	То же
50 ... 150 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 150 ... 250 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 10 ... 30 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ; 60 ... 180 полиэтиленполиамин; 0,01 ... 0,03 бензотриазол	8,4 ... 9,2	15 ... 30	0,5 ... 5	Фильтрация
40 ... 60 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 20 ... 40 KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O; 50 ... 100 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 30 ... 80 полиэтиленполиамин	8,2 ... 8,8	15 ... 30	1 ... 3	То же

Продолжение табл. 7.15

Состав электролита, г/л	Режим электролиза			Способ электролиза
	pH	t, °C	D <sub>K</sub> , А/дм <sup>2</sup>	
<b>Никелирование</b>				
350 ... 400 NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; 0,1 ... 1 блескообразующая добавка	1,5 ... 3	30 ... 50	3 ... 8	Реверсия тока
200 ... 300 NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; 20 ... 60 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ; 10 ... 40 NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (NaCl, NH <sub>4</sub> Cl); 0,5 ... 3 комплексная добавка *5	4 ... 6	20 ... 60	1 ... 6	Перемешивание, фильтрация
<b>Кобальтирование</b>				
35 ... 40 CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O; 100 ... 150 NH <sub>4</sub> Cl; 45 ... 55 (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	6 ... 7	15 ... 30	0,5 ... 4,5	Фильтрация
<b>Железнение</b>				
200 ... 680 FeCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 0,5 HCl *6	~1	60 ... 70	40 ... 60	Ультразвук
<b>Хромирование</b>				
150 ... 450 CrO <sub>3</sub> ; 1,5 ... 4,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<7	40 ... 70	10 ... 100	Перемешивание
300 ... 350 CrO <sub>3</sub> ; 40 ... 50 KOH; 4 ... 6 SrSO <sub>4</sub>	>7	15 ... 30	10 ... 50	То же
<b>Серебрение</b>				
30 ... 40 AgNO <sub>3</sub> ; 300 ... 400 KI; 10 ... 20 полиэтиленполиамин *7	>7	18 ... 40	0,5 ... 3	Реверсия тока (T <sub>K</sub> : : T <sub>A</sub> ) = = 10 : 1
<b>Золочение</b>				
2 ... 25 AuCl <sub>3</sub> ; 10 ... 150 K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ; 10 ... 50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,5 ... 10,5	15 ... 70	0,1 ... 6	Перемешивание

Продолжение табл. 7.15

Состав электролита, г/л	Режим электролиза			Способ электролиза
	pH	t, °C	D <sub>K</sub> , А/дм <sup>2</sup>	
<b>Платинирование</b>				
3 ... 5 H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O; 15 ... 25 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; 80 ... 120 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	~7	60 ... 70	0,1 ... 0,3	—
<b>Палладирование</b>				
2 ... 30 PdCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 15 ... 60 NH <sub>4</sub> Cl; 1,5 ... 5,5 NH <sub>4</sub> OH	6,5 ... 9,5	15 ... 30	0,2 ... 1,5	—
<b>Индирование</b>				
3 ... 4 PdCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 80 ... 100 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O; 15 ... 25 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; 2 ... 3 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> *8	~7	40 ... 60	0,1 ... 0,3	—
40 ... 50 In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O; 100 ... 150 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 50 ... 100 трилон Б	3 ... 10	15 ... 30	0,5 ... 6	Перемешивание
<b>Родирование</b>				
8 ... 12 Rh <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; 20 ... 50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<7	15 ... 70	0,4 ... 3	—
<b>Осаждение сплава Zn—Cd (60 ... 80 %)</b>				
10 ... 20 CdSO <sub>4</sub> · <sup>8</sup> / <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O; 60 ... 80 ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; 150 ... 200 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 100 ... 150 полиэтиленполиамин	8 ... 11	15 ... 30	2,5 ... 10	—
<b>Осаждение сплава Zn—Cu (томпак)</b>				
70 ... 80 ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; 15 ... 20 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 40 ... 60 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 100 ... 200 полиэтиленполиамин	8 ... 9	15 ... 30	6 ... 8	Движущийся катод
<b>Осаждение сплава Zn—Cu (латунь)</b>				
40 ... 45 ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; 10 ... 15 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 200 ... 250 Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ; 15 ... 25 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7,2 ... 7,6	30 ... 40	0,8 ... 1,5	—

Состав электролита, г/л	Режим электролиза			Способ электролиза
	pH	t, °C	D <sub>Р</sub> , А/дм <sup>2</sup>	
<b>Осаждение сплава Cu—Sn (40 ... 50 %)</b>				
15 ... 25 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 8 ... 12 SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 200 ... 250 Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	8 ... 10	15 ... 30	0,5 ... 1,5	—
<b>Осаждение сплава Cu—Pb (20 ... 80 %)</b>				
10 ... 60 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 60 ... 80 Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 100 ... 150 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 10 ... 100 NaHSO <sub>4</sub> ; 75 ... 150 полиэтиленполиамин	7,5 ... 8,5	15 ... 30	1 ... 5	Перемешивание
<b>Осаждение сплава Sn—Pb (10 ... 60 %)</b>				
20 ... 25 Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; 15 ... 20 Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 100 ... 200 K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O	8,5 ... 9,5	30 ... 60	1 ... 4	—
20 ... 90 PbO; 6—60 Sn; 50 ... 100 HBF <sub>4</sub> ; 25 ... 35 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ; 0,5 ... 5 клей мездровый; 0,8 ... 1 гидрохинон	<7	15 ... 30	0,5 ... 2	—
<b>Осаждение сплава Sn—Ni (30 ... 45 %)</b>				
250 ... 300 NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O; 40 ... 50 SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 60 ... 70 NH <sub>4</sub> F	2 ... 3	50 ... 70	1 ... 3	—
<b>Осаждение сплава Cd—Sn (20 ... 30 %)</b>				
40 ... 50 CdCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 30 ... 40 SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 40 ... 50 NH <sub>4</sub> F; 5 ... 10 полиэтоксамин	4 ... 5	15 ... 30	0,5 ... 2	—

Продолжение табл. 7.15

Состав электролита, г/л	Режим электролиза			Способ электролиза
	pH	t, °C	D <sub>K</sub> А/дм <sup>2</sup>	
<b>Осаждение сплава Pb—In (10 ... 20 %)</b>				
10 ... 20 Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 30 ... 40 InCl <sub>2</sub> ; 150 ... 200 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 40 ... 80 полиэтиленмин	>7	15 ... 30	0,5 ... 3	—
<p>*1 В хлористый электролит кадмирования вместо полиэтиленполиамин и желатина вводят натрий хлористый 30 ... 40 г/л, тиомочевину 7 ... 10 г/л, клей мездровый 1 ... 2 г/л, pH = 4 ... 4,5.</p> <p>*2 В сернокислый электролит кадмирования вместо полиэтиленмина и углеводов вводят диспергатор НФ 50 ... 100 г/л, уротропин 15 ... 20 г/л, препарат ОС-20 0,7 ... 1,2 г/л, а концентрацию (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> увеличивают до 240 ... 260 г/л.</p> <p>*3 В хлористый электролит оловянирования вместо полифосфата натрия и гликокола вводят NaF 30 ... 70 г/л и HCl 2 ... 4 г/л (pH &lt; 7, t = 18 ... 25 °C, D<sub>K</sub> = 0,5 ... 1 А/дм<sup>2</sup>).</p> <p>*4 В кислый электролит меднения добавляют декстрин 0,8 ... 1 г/л и сульфурол-8 0,1 ... 0,2 г/л или блескообразующую добавку Б-7211 3 ... 5 г/л.</p> <p>*5 В электролиты никелирования в качестве комплексной добавки вводят 1,4-бутиндиол 0,15 ... 0,2 г/л, сахарин 1 ... 2 г/л, фталимид или формалин, или каолин, или кремнезем 0,1 ... 1 г/л и вводят антипиттинговую добавку «Прогресс» 0,5 ... 1 г/л.</p> <p>*6 В электролите железнения твердые осадки получают при содержании FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 200 ... 250 г/л и температуре 60 ... 70 °C; мягкие — 600 ... 650 г/л и 80 ... 100 °C соответственно.</p> <p>*7 В электролит серебрения с нитратом серебра вводят KCSN 120 ... 150 г/л, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25 ... 30 г/л, K<sub>4</sub> [Fe(CN)<sub>6</sub>] 50 ... 80 г/л.</p> <p>*8 В электролит палладирования добавляют ангидрид малеиновой кислоты 0,1 ... 0,2 г/л (при этом на детали сложной конфигурации наносят покрытие из раствора с компонентами на нижнем уровне концентраций, на детали простой конфигурации — на верхнем).</p>				

Таблица 7.16

**Растворы и режимы химического осаждения покрытий**

Состав раствора, г/л	Режим осаждения		
	pH	t, °C	v, мкм/ч
<b>Покрытие Ni—P</b>			
20 ... 25 NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O;	4,8 ... 5,3	86 ... 90	13 ... 15
20 ... 25 NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O;			
8 ... 10 CH <sub>3</sub> COONa	8,2 ... 8,6	60 ... 75	15 ... 20
25 ... 35 NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O;			
15 ... 20 KH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O;			
70 ... 90 K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O;			
15 ... 25 K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O;			
0,5 ... 1,5 KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ;			
5 ... 10 KF;			
0,01 ... 0,02 CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			
<b>Покрытие Co—P</b>			
20 ... 30 CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O;	9 ... 10	60 ... 80	3 ... 4
15 ... 20 NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O;			
80 ... 100 Na <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O;			
40 ... 50 NH <sub>4</sub> Cl			
<b>Покрытие Fe—P</b>			
25 ... 30 FeCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O;	>7	60 ... 70	2 ... 4
8 ... 12 NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O;			
20 ... 30 KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O			
<b>Покрытие Ni—Cr—P</b>			
7 ... 10 NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O;	4 ... 4,5	86 ... 92	2 ... 3
15 ... 20 CrCl <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O;			
7 ... 10 KH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O;			
7 ... 10 K <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O			
5 ... 7 NH <sub>4</sub> F			
<b>Химическое оловянирование</b>			
8 ... 20 SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O;	<7	15 ... 30	1 ... 2
30 ... 40 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ;			
30 ... 50 CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			
<b>Химическое свинцевание</b>			
10 ... 50 PbCO <sub>3</sub> ;	~1	30 ... 50	30 ... 60
70 ... 300 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ;			
40 ... 60 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ;			
40 ... 90 CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			

Продолжение табл. 7.16

Состав раствора, г/л	Режим осаждения		
	pH	t, °C	v, мкм/ч
<b>Контактное кадмирование</b>			
50 ... 100 CdCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 70 ... 100 полиэтиленполиамин; контакт Al (Mg)	12 ... 13	60 ... 80	1 ... 4
<b>Химическое меднение</b>			
5 ... 7 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 22 ... 25 KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O; 4 ... 5 NaOH; 25 ... 30 CH <sub>2</sub> O (40 %-ный)	11 ... 12	15 ... 25	1 ... 2,5
<b>Контактное меднение</b>			
250 ... 300 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O; 8 ... 12 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 20 ... 30 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ; 10 ... 20 полиэтиленполиамин	~7	15 ... 30	5 ... 10
<b>Химическое серебрение</b>			
10 ... 20 AgNO <sub>3</sub> ; 40 ... 60 CH <sub>2</sub> OHCOOK; 5 ... 10 NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	~7	15 ... 30	2 ... 4

Таблица 7.17

**Растворы и режимы осаждения конверсионных покрытий**

Состав, г/л	Режим осаждения				
	pH	t, °C	τ, мин	E, В	D <sub>а</sub> , А/дм <sup>2</sup>
<b>Оксидирование сталей</b>					
650 ... 700 NaOH; 30 ... ... 35 NaNO <sub>3</sub> ; 15 ... ...20 NaNO <sub>2</sub> ; 15 ... 20 NaCl	>7	135 ... ... 140	30 ... 60	—	—
<b>Электрохимическое оксидирование алюминия</b>					
150 ... 200 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> * <sup>1</sup>	<7	15 ... ...25 * <sup>2</sup>	15 ... 80	12 ... ...24	0,8 ... ... 2* <sup>3</sup>
20 ... 100 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> * <sup>4</sup>	<7	15 ... 30	20 ... 80	10 ... ... 110	2,5 ... ... 3

Продолжение табл. 7.17

Состав, г/л	Режим осаждения				
	pH	t, °C	τ, мин	E, В	D <sub>a</sub> , А/дм <sup>2</sup>
<b>Химическое оксидирование алюминия</b>					
40 ... 60 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; 10 ... 20 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; 2 ... 3 NaOH	>7	8 ... 100	3 ... 10	—	—
<b>Оксалатирование</b>					
5 ... 200 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 1 ... 50 FeCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 5 ... 50 NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<7	15 ... 40	5 ... 10	—	—
<b>Сульфидирование</b>					
180 ... 200 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~7	80 ... 90	10 ... 15	—	1 ... 2
<b>Фосфатирование</b>					
20 ... 40 мажеф	<7	92 ... 98	60 ... 80	—	—
25 ... 35 ZnHPO <sub>4</sub> ;	<7	92 ... 96	15 ... 30	—	—
10 ... 15 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ;					
40 ... 60 Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ;					
0,1 ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					
15 ... 20 ZnO;	2,7 ...	15 ... 30	15 ... 30	—	—
80 ... 85 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ;	... 3,2				
1 ... 2 NaNO <sub>3</sub>					
<b>Оксидное фосфатирование</b>					
30 ... 40 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ;	<7	80 ... 85	5 ... 10	—	—
10 ... 20 Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ;					
8 ... 12 ZnHPO <sub>4</sub>					
<b>Хроматирование цинка</b>					
100 ... 200 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ;	<7	15 ... 30	0,1 ... 1	—	—
8 ... 18 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
<b>Патинирование меди</b>					
60 ... 80 NaHCO <sub>3</sub> ;	8 ... 9	15 ... 30	1 ... 10	—	2 ...
30 ... 60 NaNO <sub>3</sub> ;					20
5 ... 15 Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
*1 Для устранения темных полос на сплавах АМг, АМц в электролит добавляют MgSO <sub>4</sub> и MnSO <sub>4</sub> по 1 ... 2,5 г/л.					
*2 Для получения твердых пленок осаждение проводят при режиме: t = 0 ... -7 °C, D <sub>a</sub> = 2 ... 2,5 А/дм <sup>2</sup> , E до 90 В.					
*3 Аноды — свинцовые, алюминиевые или из коррозионно-стойкой стали, например, 12Х18Н9Т.					
*4 В электролит дополнительно вводят сульфосалициловую (90 ... 100) и серную кислоты (2 ... 4 г/л); аноды — сталь 12Х18Н9Т					

бытке). Представляют интерес высококонцентрированные электролиты, позволяющие применять на 1 ... 2 порядка более высокие, чем в обычных условиях, плотности тока для нанесения селективных электрохимических покрытий.

### 7.5. Защитная способность покрытий. Принципы контроля и управления качеством защитных покрытий

Высокая надежность машин и продление сроков их эксплуатации возможны при совершенствовании методов защиты от коррозии. Защитная способность покрытий зависит от многих факторов, которые можно условно разделить на две группы: факторы, определяемые свойствами покрытий, методами и технологией их нанесения, и факторы, определяемые окружающей средой и назначением изделия. К последним относят конструктивные и эксплуатационные особенности изделия, а также методы и средства дополнительной защиты.

Рассмотрим влияние основных факторов на защитные свойства покрытий. Сравнивая коррозионную стойкость цинковых покрытий, полученных различными методами (рис. 7.19), можно заметить, что применение электрохимических покрытий предпочтительно. Их высокая защитная способность объясняется, с одной стороны, образованием более чистых в химическом отношении осадков, с другой стороны, мелкозернистой и плотной структурой. Термообработка цинковых покрытий при 400 ... 500 °С в течение 10 ... 20 мин позволяет повысить защитную способность в 2 ... 4 раза в результате образования однородного сплошного слоя железоцинкового сплава.

Защитная способность покрытий тесно связана с технологией их нанесения. На рис. 7.20 приведена классификация технологических факторов, оказывающих непосредственное влияние на свойства покрытий, наносимых электрохимическим методом, среди которых заслуживают внима-

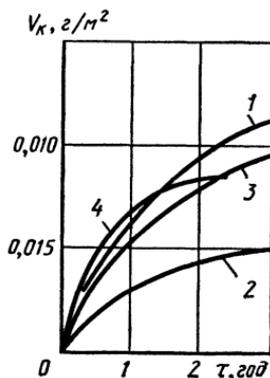


Рис. 7.19. Кривые атмосферной коррозии цинковых покрытий, полученных способами: 1 — горячим; 2 — электрохимическим; 3 — напылением; 4 — диффузионным



защиты поверхности металла, минимальной стоимости покрытия и обеспечения предусмотренных режимов работы машин. Увеличение толщины покрытий больше определенного значения практически не повышает защитные свойства, а в некоторых случаях снижает адгезию. Поэтому толщину покрытий указывают в технической документации на изделие, стандартах и нормалях для типовых изделий.

Равномерность покрытия по поверхности конструкции — также основной фактор, определяющий защитную способность, так как процесс разрушения обычно начинается на участках поверхности с более тонким слоем, например в пазах и углублениях.

Распределение металла покрытия по поверхности элемента конструкции, в свою очередь, зависит от многих свойств электролита и характеризуется рассеивающей способностью (РС). РС определяет перераспределение металла и тока по поверхности электрода при нанесении покрытия. На РС оказывают влияние форма электролизера, площадь и конфигурация электродов, их расположение — взаимное и относительно внутренней поверхности емкости (геометрические факторы), состав электролита и режим электролиза (электрохимические факторы), а также состояние поверхности катода (переходящие или случайные факторы).

Рассеивающую способность электролитов можно оценить с помощью математической модели:

$$PC = (K/K + M - 1),$$

где  $K$  — отношение расстояний между электродами;  $M$  — отношение масс осадка на электродах.

Одно из мероприятий по повышению защитной способности покрытий — их дополнительная обработка. Целесообразность ее применения определена конструктивными и эксплуатационными особенностями изделий. Методы дополнительной обработки используют в условиях эксплуатации машин (ингибирование, нанесение легко снимаемых покрытий, масел и смазочных материалов, гидрофобизирование поверхностей), когда по технологическим или экономическим соображениям не представляется возможным получить требуемую защиту обычным способом нанесения покрытий.

Конструктивные и эксплуатационные особенности машин также оказывают влияние на защитную способность покрытий.

На основе анализа опыта нанесения и эксплуатации покрытий были установлены факторы, оказывающие влияние на их защитную способность, — метод нанесения  $X_{п1}$ , технология нанесения  $X_{п2}$ , стойкость к воздействию факторам (химическая, микробиологическая, коррозионная)  $X_{п3}$ , толщина покрытия  $X_{п4}$ , равномерность распределения покрытия по поверхности деталей  $X_{п5}$ , шероховатость поверхности  $X_{п6}$ , характер дополнительной обработки  $X_{п7}$ , конструктивные особенности узла  $X_{п8}$ , эксплуатационные особенности изделия  $X_{п9}$ . Определение их значимости осуществлялось методом экспертных оценок (табл. 7.18).

Коэффициент конкордации  $K_R = 0,91$  свидетельствует о единстве мнений специалистов. Сравнение критерия Пирсона  $\chi^2_{п} = 43,8$  с табличным значением для  $n - 1 = 8$  и  $\alpha = 0,05$   $\chi^2_{т} = 15,5$  ( $\chi^2_{п} > \chi^2_{т}$ ) подтверждает неслучайный характер согласия мнений экспертов.

На рис. 7.21 приведена гистограмма рангов. Высота колонки ранга пропорциональна его влиянию на защитную способность покрытий. В группу наиболее значимых факторов входят равномерность распределения покрытий по поверхности детали, толщина покрытия, технология

Таблица 7.18

Матрица рангов факторов, характеризующих защитную способность покрытий

Фактор	Эксперт						$\sum_{j=1}^6 a_{ij}$	$\Delta S_i$	$\Delta S_i^2$
	1	2	3	4	5	6			
1	7	9	8	8	8	9	49	19	361
2	1,5	3	2	2	2,5	4	15	15	225
3	4	4	5	4	2,5	4	23	6,5	42,25
4	3	2	2	2	2,5	2	13,5	16,5	272,25
5	1,5	1	2	2	2,5	1	10	20	400
6	6	7	8	6	6	7	40	10	100
7	5	5	5	5	6	4	30	0	0
8	9	8	8	8	9	7	49	19	361
9	8	6	5	8	6	7	40	10	100

нанесения. Технология покрытий влияет на их качество. Причины несоответствия основных показателей качества покрытий требованиям документации заключены в несовершенстве технологии или ее нарушении при нанесении покрытий (рис. 7.22).

Совершенствование технологии нанесения покрытий — важнейший метод повышения их стойкости к воздействующим факторам среды. Остальные факторы по своей значимости распределились в следующей последовательности: стойкость к воздействующим средам, дополнительная обработка поверхности, шероховатость поверхности, эксплуатационные особенности, метод нанесения, конструктивные особенности.

Контроль качества защитных покрытий представляет одну из важных и сложных задач в проблеме защиты машин от коррозии. Ее целесообразно решать с позиций сложной системы при учете основных технологических, конструктивных и эксплуатационных факторов. Качество покрытий — это комплекс свойств, определяющий защитную способность и соответствующий внешним воздействующим факторам.

Для контроля качества покрытий и поддержания его на требуемом уровне в процессе эксплуатации машин необходимо воздействовать на ту или иную комбинацию факторов, контролировать и изменять их уровни и таким образом управлять качеством покрытий (рис. 7.23).

Технологией нанесения покрытий управляет блок контроля технологии (технолог-оператор или ЭВМ), на который поступает необходимая информация. Контроль тех-

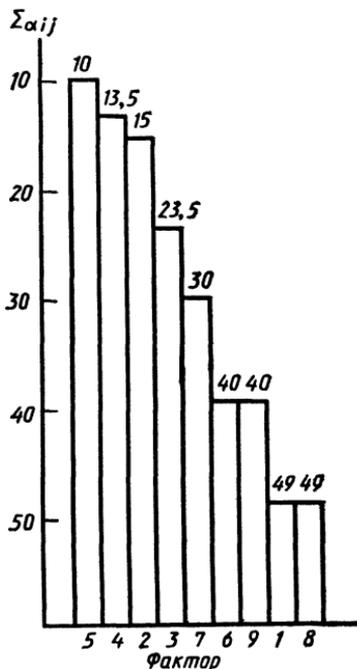


Рис. 7.21. Гистограмма рангов факторов, определяющих защитную способность покрытий

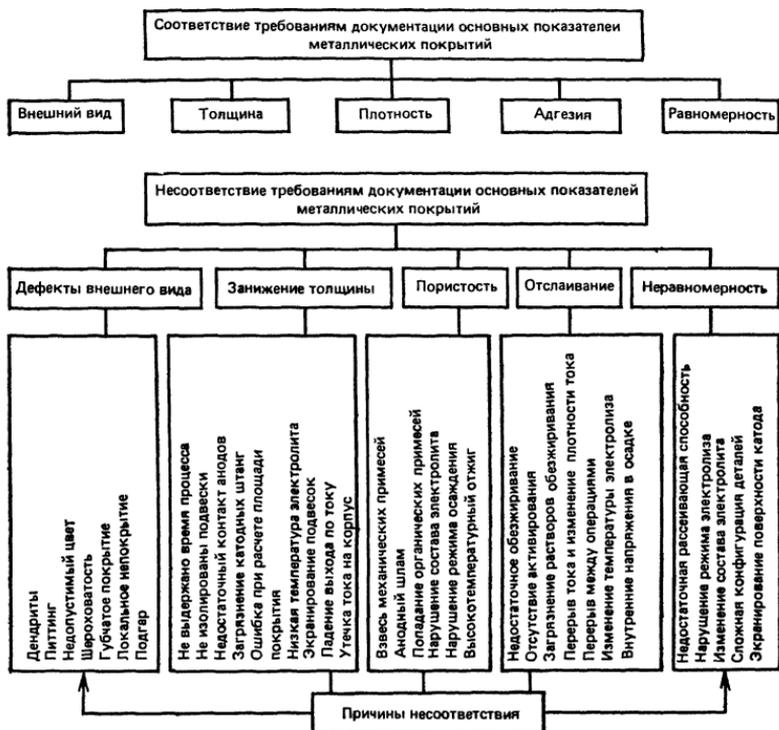


Рис. 7.22. Причины несоответствия основных показателей качества покрытий требованиям технической документации

нологии распространяется на условия производства и изменения технологического процесса, при этом на блок контроля должна поступать информация об эффективности производственных (технологических) изменений с блока контроля эксплуатации.

Блоки контроля за разработкой конструкции, процесса эксплуатации и ремонта строят аналогичным образом. Блок контроля процесса эксплуатации в отличие от других блоков должен иметь больше выходов. Информация с этого блока поступает на другие для принятия соответствующих решений и контроля их эффективности.

Блок контроля ремонта функционирует при принятии решения о ремонте. Если последнее связано с изменением покрытия, информация поступает на блок контроля про-

процесса эксплуатации для оценки эффективности изменения. Если в этот период промышленность продолжает выпускать изделия, то информация поступает на блок изменения технической документации.

В целом при использовании ЭВМ и образовании замкнутого цикла с прямыми и обратными связями от перечисленных блоков с учетом влияющих факторов (рис. 7.24) описанная система представляет автоматизированную систему управления качеством защитных покрытий (АСУ КЗП). Ее реализация позволит повысить обобщенный показатель надежности машин, оборудования и сооружений.

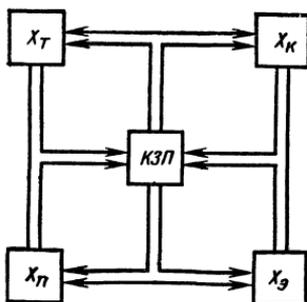


Рис. 7.23. Схема влияния факторов на качество защитных покрытий:

$X_T$  — технологические;  
 $X_K$  — конструктивные;  
 $X_Э$  — эксплуатационные факторы;  
 $X_П$  — защитная способность покрытия

Совершенствование метода защиты требует комплекса сведений о технологических возможностях производства, о конструктивных особенностях узлов машин и условиях их эксплуатации. Блок-схема решения задачи по совершенствованию метода защиты имеет замкнутое строение — от постановки проблемы по совершенствованию метода защиты от коррозии до применения его в процессе эксплуатации (рис. 7.25). На этапе производства по блоку Б2 (варианты технологии с учетом факторов  $X_{T_i}$ ) проблема формулируется в технологических терминах — определяется задача, цель, критерий эффективности, выявляются ограничения и область возможных решений I, далее следует сбор информации по данным технологического процесса и литературным источникам II, систематизация отбора и анализа информации, которая осуществляется с использованием метода экспертных оценок III, затем следует математическая формулировка задачи, решение которой может быть реализовано методами пассивного или активного эксперимента. Последний проводят при недостаточной информации IV. Экспериментально определяют данные, необходимые для построения математической модели защитной способности покрытий V. Статистический анализ результатов эксперимента с ис-

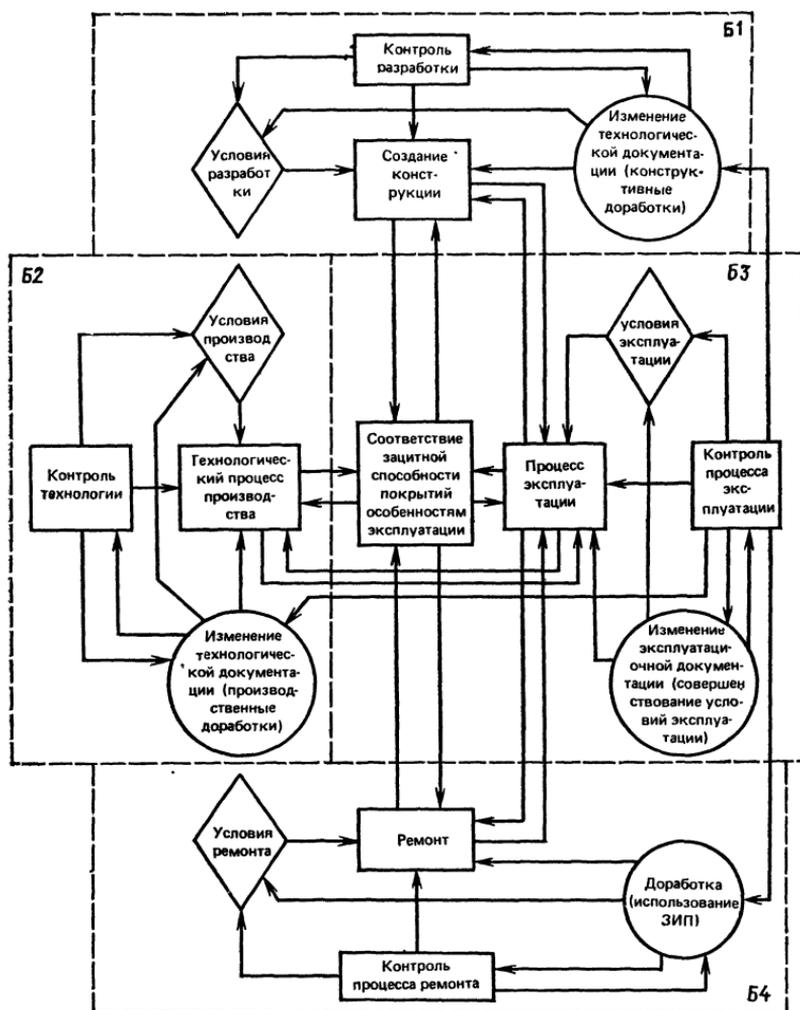


Рис. 7.24. Блок-схема автоматизированной системы управления качеством защитных покрытий

пользованием дисперсионного, регрессионного и корреляционного анализов позволяет получить эту модель и провести оптимизацию метода защиты VI. Технологический анализ позволяет проверить математическую модель и принять конкретное решение об изменении техноло-

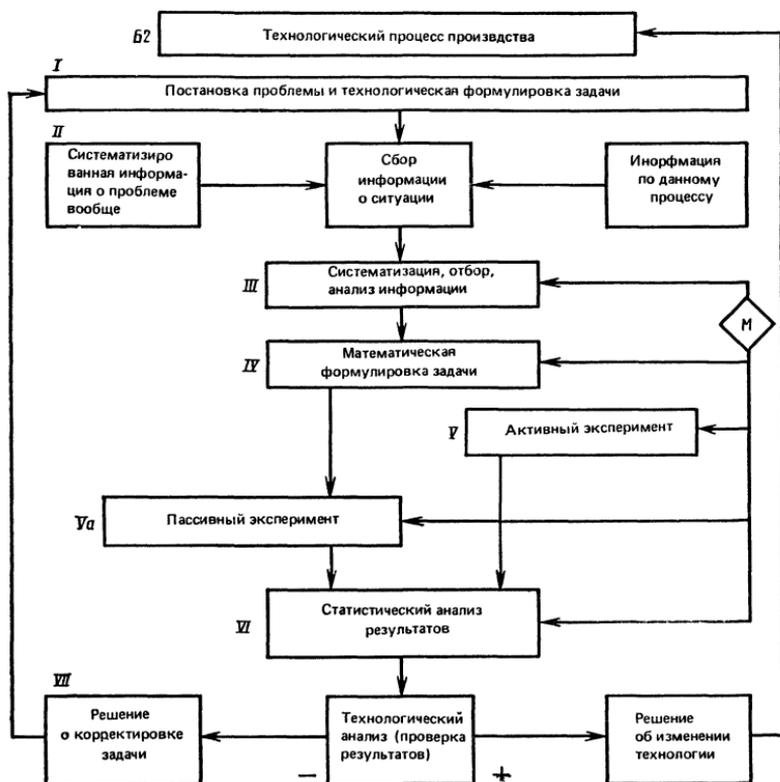


Рис. 7.25. Блок-схема решения задачи по совершенствованию метода защиты от коррозии (на этапе производства)

гии или корректировке задачи с ее повторным решением VII.

Аналогично может быть построена схема (см. рис. 7.24) совершенствования метода защиты на этапе создания конструкции по блоку *B1* (варианты применения материалов, покрытий, изменения в конструкции и т. п. — факторы  $X_{ki}$ ), на этапе эксплуатации по блоку *B3* (варианты изменения условий эксплуатации, воздействия на среду и т. п. — факторы  $X_{ei}$ ) и на этапе ремонта по блоку *B4* (варианты усиления защитной способности покрытий с учетом факторов  $X_{pi}$  и  $X_{ei}$ ). В каждом конкретном случае производится выбор пути совершенствования метода

защиты по схеме АСУ КЗП. Если такой выбор осуществить нельзя из-за недостатка информации по отдельным блокам, разрабатывают решения по каждому из них. Наиболее эффективное решение реализуют. Этот путь трудоемок, использование его целесообразно в исключительных случаях, когда коррозионные процессы в условиях эксплуатации металлоконструкций машин приобретают угрожающий характер.

Основная трудность при внедрении АСУ КЗП и совершенствования метода защиты — учет воздействующих факторов. Познание законов распределения воздействующих факторов уменьшает степень неопределенности системы. Количество информации, необходимой для принятия решения, растет с конкретизацией выбранного пути для достижения поставленной цели. Степень достижения цели характеризуют критерием эффективности, в качестве которого могут быть выбраны показатели покрытия. Это в первую очередь соответствие свойств покрытия условиям эксплуатации, а также экономическим и другим показателям. Каждому варианту совершенствования качества покрытия соответствует определенное значение выбранного критерия. Задача поиска оптимального качества покрытия состоит в реализации такого варианта, при котором критерий имеет экстремальное значение для данных условий производства и эксплуатации.

Защитные покрытия не всегда обеспечивают эффективную защиту машин в процессе эксплуатации даже при реализации описанной АСУ КЗП. Большие трудности возникают при проникновении высокоагрессивных веществ в окружающую среду. В этом случае необходимо применять методы защиты от коррозии воздействием на среду и мероприятия, сочетающие различные методы защиты. Так как воздействие агрессивных сред непостоянно, с элементами внезапности, очевидно, воздействие на среду в сочетании с защитными покрытиями или без них должно соответствовать коррозионным ситуациям с целью предотвращения отказов машин.

Реализация этого принципа возможна при построении замкнутых следящих систем с обратной связью, т. е. создании системы контроля и управления защитой конструкций техники от коррозии в процессе эксплуатации. Эту систему можно рассматривать как частный

случай блока эксплуатации БЗ в общей схеме АСУ КЗП.

Она функционирует, если значения воздействующих факторов  $X_{\alpha i}$ , характеризующих агрессивность среды ( $X_{28}$ ), превысят пределы, выше которых защита методами, заложенными на этапе производства машин, становится неэффективной.

Воздействие на среду путем нейтрализации агрессивных компонентов или другими методами, направленными на усиление защитной способности покрытий и осуществляемых автоматически, приводит к уменьшению величины воздействующих факторов до некоторых допустимых значений. После дистанционных проверок состояния конструкций информация поступает на блок контроля покрытий БЗ, и система защиты воздействия на среду отключается.

Сочетание методов защиты воздействием на среду с защитными покрытиями позволяет обеспечить комплексную защиту от коррозии, которая весьма эффективна для металлоконструкций машин, оборудования и сооружений, эксплуатирующихся в жестких условиях. Внедрение комплексной защиты от коррозии следует рассматривать как реализацию основных принципов АСУ КЗП.

## Список литературы

1. Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника, 1981. 184 с.
2. Атмосферная коррозия в промышленном и гражданском строительстве//Сб. докладов Д. Гримме, К. А. Ван Этерна, М. Печке, В. Швенке. Пер. с нем./Под ред. М. Н. Фокина М.: Металлургия, 1981. 192 с.
3. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник/Под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985, т. 1. 240 с.
4. Герасименко А. А., Микитюк В. И. Определение параметров электрохимических процессов осаждения покрытий. М.: Металлургия, 1980. 112 с.
5. Голубев А. И., Кадыров М. Х. Прогнозирование коррозии металлов в атмосферных условиях. М.: ГОСИНТИ, 1967, № 3. 22 с.
6. Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита от коррозии машин в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980. 224 с.
7. Зрунек М. Противокоррозионная защита металлических конструкций: Пер. с чешского/Под ред. А. А. Герасименко. М.: Машиностроение, 1984. 132 с.
8. Кох П. И. Климат и надежность машин. М.: Машиностроение, 1981. 176 с.

9. Кузнецов И. Е., Троицкая Г. М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. М.: Химия, 1979. 340 с.

10. Михайловский Ю. Н. Физико-математическое моделирование коррозии стали в атмосферных условиях//Защита металлов. 1977. Т. 13. № 5. С. 615—622.

11. Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования: Пер. с англ./Под ред. А. В. Шрейдера. М: Мир, 1980. 438 с.

12. Проэктор Е. Г., Анастасиев П. И., Коляда А. В. Защита кабельных и воздушных линий электропередачи от коррозии. М.: Энергия, 1983. 168 с.

13. Северный А. Э., Пацкалев А. Ф., Новиков А. Л. Справочник по хранению сельскохозяйственной техники. М: Колос, 1984. 224 с.

14. Шевяков В. П. Проектирование защиты строительных конструкций химических предприятий от коррозии. М.: Стройиздат, 1984. 168 с.

15. Шендерович И. М., Непомнящий С. И., Клебан Л. С. Защита гидрометеорологической аппаратуры от воздействия окружающей среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1981. 216 с.

16. Шлугер М. А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов Е. А. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.

## Глава 8

### Защита от коррозии в почвах и грунтах

#### 8.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм. Факторы. Модели.

##### Прогнозирование процесса

Почва представляет собой наружный слой горных пород, естественно формирующийся в результате одновременно идущих процессов выветривания горных пород и почвообразования, обусловленного деятельностью микроорганизмов и растений.

Мощность почвенного слоя невелика и составляет примерно 2 м, в отдельных случаях — 5 ... 7 м.

Грунт — это горные породы, расположенные ниже зоны жизнедеятельности большинства микроорганизмов и растений и не подвергаемые выветриванию. Между почвой и грунтом нет четкой границы. Так как влажную почву и грунт, являющиеся гетерогенной капиллярно-пористой, а часто и коллоидной системой, можно считать проводниками второго рода, т. е. электролитами, то процесс коррозии металла в почве и грунте можно рассматривать

9. Кузнецов И. Е., Троицкая Г. М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. М.: Химия, 1979. 340 с.

10. Михайловский Ю. Н. Физико-математическое моделирование коррозии стали в атмосферных условиях//Защита металлов. 1977. Т. 13. № 5. С. 615—622.

11. Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования: Пер. с англ./Под ред. А. В. Шрейдера. М: Мир, 1980. 438 с.

12. Проэктор Е. Г., Анастасиев П. И., Коляда А. В. Защита кабельных и воздушных линий электропередачи от коррозии. М.: Энергия, 1983. 168 с.

13. Северный А. Э., Пацкалев А. Ф., Новиков А. Л. Справочник по хранению сельскохозяйственной техники. М: Колос, 1984. 224 с.

14. Шевяков В. П. Проектирование защиты строительных конструкций химических предприятий от коррозии. М.: Стройиздат, 1984. 168 с.

15. Шендерович И. М., Непомнящий С. И., Клебан Л. С. Защита гидрометеорологической аппаратуры от воздействия окружающей среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1981. 216 с.

16. Шлугер М. А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов Е. А. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.

## Глава 8

### Защита от коррозии в почвах и грунтах

#### 8.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм. Факторы. Модели.

##### Прогнозирование процесса

Почва представляет собой наружный слой горных пород, естественно формирующийся в результате одновременно идущих процессов выветривания горных пород и почвообразования, обусловленного деятельностью микроорганизмов и растений.

Мощность почвенного слоя невелика и составляет примерно 2 м, в отдельных случаях — 5 ... 7 м.

Грунт — это горные породы, расположенные ниже зоны жизнедеятельности большинства микроорганизмов и растений и не подвергаемые выветриванию. Между почвой и грунтом нет четкой границы. Так как влажную почву и грунт, являющиеся гетерогенной капиллярно-пористой, а часто и коллоидной системой, можно считать проводниками второго рода, т. е. электролитами, то процесс коррозии металла в почве и грунте можно рассматривать

с позиций электрохимической теории. Почва и грунт — ионные проводники электрического тока даже при минимальной влажности, т. е. при наличии в почве только связанной воды (химически или физико-химически).

Подземная электрохимическая коррозия — это разрушение металла вследствие его взаимодействия с коррозионной средой (раствором почвенного электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала. Электрохимическая коррозия сопровождается протеканием электрического тока.

Для подземных сооружений, проложенных непосредственно в почве или грунте, характерны следующие виды электрохимической коррозии.

Подземная коррозия — коррозия в почвах и грунтах, вызываемая электрохимическими микро- и макропарами, возникающими на металле в местах соприкосновения его с коррозионной средой, играющей роль электролита. Коррозионные пары возникают при неоднородности металла сооружения, неоднородности структуры почвы или состава электролита, различии температуры, влажности и воздухопроницаемости почвы по трассе сооружения и т. д.

Подземная биокоррозия вызывается жизнедеятельностью микроорганизмов, воздействующих на металл. Обычно процесс завершается электрохимической коррозией.

Электрокоррозия — коррозия металлического подземного сооружения, вызванная проникновением на сооружение токов утечки с рельсов электрифицированного транспорта или других промышленных электроустановок и сооружений и, соответственно, имеющая две разновидности:

коррозия блуждающим током — электрохимическая коррозия металла под воздействием блуждающего тока;

коррозия внешним током происходит при протекании через металл и электролит электрического тока от стороннего источника.

В зависимости от других условий и вида коррозионного разрушения различают сплошную и местную коррозию, равномерную, неравномерную и контактную (см. гл. 1).

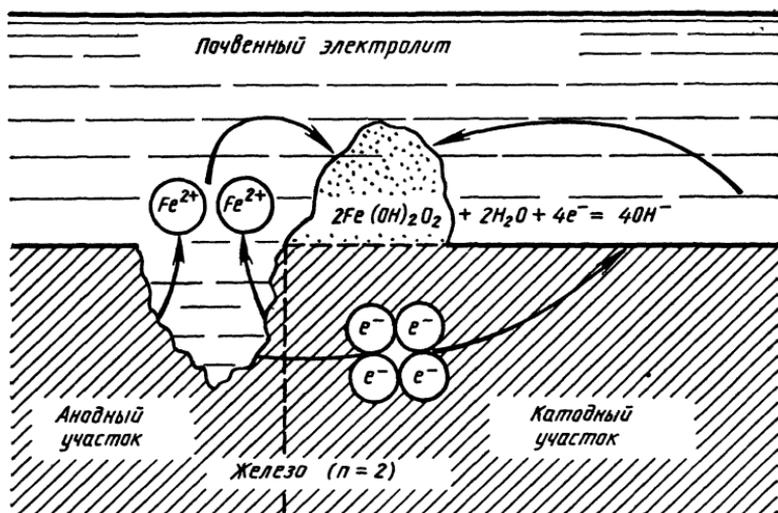


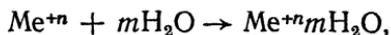
Рис. 8.1. Модель коррозионного микроэлемента

Взаимодействие почвенного электролита с металлом при любом виде электрохимической коррозии можно разделить на два процесса: анодный и катодный (рис. 8.1).

Анодный процесс заключается в переходе металла анода в электролит в виде катионов с оставлением эквивалентного количества электронов в металле:



Катионы металла, переходя в электролит, образуют гидратированные ионы:



где  $m$  — количество молекул воды в гидратированном виде,  $n$  — валентность металла.

При этом освободившиеся электроны перемещаются по металлу от анодного участка к катодному, где участвуют в реакции восстановления.

Катодный процесс сопровождается ассимиляцией (поглощением) избыточных электронов деполаризаторами электролита (атомами, молекулами или ионами, которые могут восстанавливаться на катоде).

В основном при подземной коррозии деполяризация происходит за счет разряда ионов водорода (водородная деполяризация) и ионизации атомов кислорода (кислородная деполяризация).

Водородная деполяризация в кислых средах происходит по реакции:



Кислородная деполяризация происходит при наличии кислорода в электролите, при этом образуются ионы гидроксила:



Так как большинство почв и грунтов имеют нейтральную реакцию, то процесс коррозии подземных металлических сооружений наиболее часто протекает с кислородной деполяризацией.

Ионы  $\text{Fe}^{+n}$  и  $\text{OH}^-$  направляются друг к другу и образуют нерастворимый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который может разлагаться на окись железа и воду:  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Разделение общей реакции коррозии на два самостоятельных процесса (анодный и катодный) — следствие существования ионов в электролите и свободных электронов в металле.

Между анодными и катодными участками протекает электрический ток коррозии, обусловленный в металле движением электронов от анода к катоду, а в электролите — движением ионов.

Анодные и катодные процессы в большинстве практических случаев происходят на различных участках, т. е. поверхность корродирующего металла состоит из некоторого числа микро- и макрокоррозионных пар и скорость коррозии зависит от числа таких пар и интенсивности их работы. Такой механизм коррозии называют гетерогенно-электрохимическим.

При гомогенно-электрохимическом механизме коррозии анодные и катодные процессы протекают на одном и том же участке, чередуясь по времени.

Важно отметить, что материальный эффект при любом механизме коррозии проявляется только на анодах; на катодных участках, где происходит процесс деполяризации, потерь металла не наблюдается.

По гомогенному механизму корродируют, как правило, чистые металлы. Наличие примесей и микроструктурная неоднородность стали, микроструктурная неоднородность прилегающего грунта или почвы, несплошность окисных слоев на стали приводят к возникновению микрокоррозионных элементов. Различный состав электролита и различные условия аэрации у отдельных участков поверхности металла, контакт разнородных металлов создают условия для возникновения макрокоррозионных элементов. Явно выраженные анодные и катодные зоны наблюдаются при наличии блуждающих токов. Поэтому подземную коррозию целесообразно оценивать по гетерогенно-электрохимическому механизму.

Общая скорость сопряженного коррозионного процесса, происходящего при одновременном протекании анодной и катодной реакций, определяется скоростью той реакции, которая протекает с наименьшей интенсивностью. Процесс, кинетика которого определяет скорость коррозии, называется контролирующим.

Катодный контроль наблюдается при коррозии металла в большинстве плотных и увлажненных почв, когда с меньшей скоростью протекает процесс деполяризации на катоде.

Анодный контроль характерен для сухих, рыхлых и хорошо аэрируемых почв, когда затруднен отвод положительных ионов металла от анодного участка поверхности сооружения.

Смешанный катодно-омический и омический контроль наблюдается в условиях работы макроэлементов при неравномерной аэрации, причем при омическом контроле процесс коррозии затормаживается в основном сопротивлением передвижению ионов в почвенном электролите протяженной макрокоррозионной пары.

При равенстве скоростей ионизации и восстановления наступает равновесие системы. Потенциал металла относительно электролита, при котором наступает равновесие и растворение металла прекращается, называется равновесным потенциалом.

Равновесные потенциалы различных металлических электродов, погруженных в нормальный раствор собственной соли, в котором концентрация ионов данного металла равна единице (1 моль/л), измеренные относительно нор-

мального водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю [1, 4], называются нормальными потенциалами. Они образуют так называемый электрохимический ряд напряжений, по которому можно предсказать, какой металл из выбранной пары будет разрушаться, т. е. служить анодом, а также степень опасности коррозионного процесса. Чем дальше один от другого в ряду напряжений расположены металлы, тем больше разность потенциалов и больший ток при замыкании внешней цепи электродов.

В условиях подземной коррозии металлы обычно находятся не в растворах их солей, а в растворах других электролитов, поэтому в процессах на границе металл—электролит могут принимать участие также ионы других металлов или ионы водорода. При этом на величину потенциала влияет не столько концентрация собственных ионов, сколько концентрация ионов водорода (водородный показатель рН), а также различные совместно протекающие процессы (выделение водорода, образование ионов  $\text{OH}^-$ , реакции, приводящие к появлению пленок). В таких случаях установившийся равновесный потенциал будет отличаться от нормального. Его называют стационарным.

Стационарный (или естественный) потенциал — это равновесный потенциал металла в данном конкретном электролите при отсутствии внешнего тока. При этом потенциале ток, идущий на растворение металла на анодных участках, полностью компенсируется током, идущим на восстановление кислорода на катодных участках. Наиболее часто стационарные потенциалы измеряют относительно медносульфатного неполяризующегося электрода сравнения, который практически не изменяет своего потенциала при прохождении через него тока и имеет определенный равновесный потенциал (+0,3 В относительно нормального водородного электрода).

Значение стационарного потенциала углеродистых и низколегированных сталей в грунте по отношению к медносульфатному электроду сравнения примерно одинаково и, во многих случаях близко к  $-0,55$  В. В зависимости от состояния изоляционных покрытий, состава и влажности грунтов эта величина может колебаться на  $\pm 0,2$  В. Сдвиг потенциала в отрицательную сторону происходит

при увеличении несплошности покрытия и влажности, снижении удельного электрического сопротивления и воздухопроводности грунта. Так, во влажной и глинистой почве стационарный потенциал имеет более отрицательное значение, чем в песчаной. В первом случае его значение может достигать — (0,7 ... 0,8) В, во втором случае — (0,3 ... 0,4) В по отношению к медносульфатному электроду сравнения. Отложение продуктов коррозии на поверхности металла способствует смещению потенциала в положительную сторону.

Практика показывает, что чем отрицательнее потенциал металлического сооружения в земле, тем сильнее склонен он подвергаться коррозии. Однако величина стационарного потенциала стали в грунте при отсутствии блуждающих токов или токов катодной защиты не однозначный показатель коррозионной опасности для подземного сооружения.

Потенциал любого электрода, помещенного в электролит, в большей или меньшей степени изменяется, когда через него пропускается электрический ток, и достигает значения, называемого поляризационным потенциалом или потенциалом под током, в отличие от равновесного электродного потенциала, т. е. при отсутствии тока. Происходит поляризация электрода.

Поляризация — это любое изменение на поверхности металла, находящегося в электролите, возникающее в результате действия входящего или выходящего тока и связанное с изменением потенциала металл—электролит.

Причина возникновения поляризации — замедленность какой-либо стадии коррозионного процесса. Наиболее распространена концентрационная поляризация, связанная с изменением концентрации ионов металла, водорода или свободного кислорода в приэлектродном слое. Такая зависимость потенциала от концентрации определяется уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{н}} + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{+n}},$$

где  $E_{\text{н}}$  — нормальный потенциал данного металла;  $R$  — газовая постоянная, равная 8,341 Дж/(моль·К);  $T$  — абсолютная температура, К;  $F$  — число Фарадея, равное 96 480 Кл/моль;  $n$  — валентность ионов металла при дан-

ной электродной реакции;  $C_{Me}^{*n}$  — концентрация собственных ионов металла в растворе, моль/л.

При анодной поляризации происходит смещение потенциала анода в положительную сторону, а при катодной поляризации — смещение потенциала катода в отрицательную сторону.

Поляризация имеет место при электрохимической коррозии любого вида и задерживает разрушение металла, уменьшая скорости электрохимических процессов.

Электродные процессы, уменьшающие поляризацию, — это процессы деполяризации. Деполяризация уменьшает смещение потенциалов у электродов и увеличивает скорости коррозии. Совмещенный график поляризационных кривых, выражающих зависимость скорости катодной и анодной реакций коррозионного процесса от потенциала, называется поляризационной коррозионной диаграммой (рис. 8.2). Наклон поляризационных кривых характеризует скорость протекания электродной реакции и находится в прямой зависимости от поляризационного сопротивления и силы тока: чем меньше угол наклона, тем больше скорости электродной реакции, так как снижается сопротивление электрода протеканию на нем реакции. Величины  $\operatorname{tg} \alpha$  и  $\operatorname{tg} \beta$  представляют собой соответственно поляризационные сопротивления катода  $R_k$  и анода  $R_a$ , определяющие контролирующий фактор процесса коррозии (см. рис. 8.2).

Скорость коррозии металла в почве и грунте зависит от ряда свойств последних: структуры, пористости, влажности, минерализации грунтовых вод, концентрации водородных ионов (рН), воздухопроницаемости, удельного электрического сопротивления и температуры среды. Однозначной зависимости коррозионной активности почвенно-грунтовых систем от отдельных факторов не наблюдается.

Структура и пористость почв и грунтов определяют их влагоемкость и водопроницаемость.

Влажность почвы — это степень наполнения ее водой, равная отношению количества воды, находящейся в единице объема, к массе сухого твердого вещества в этом же объеме. Влажность почвы существенно влияет на коррозионный процесс. С увеличением влажности удельное электрическое сопротивление почвы снижается, что стимули-

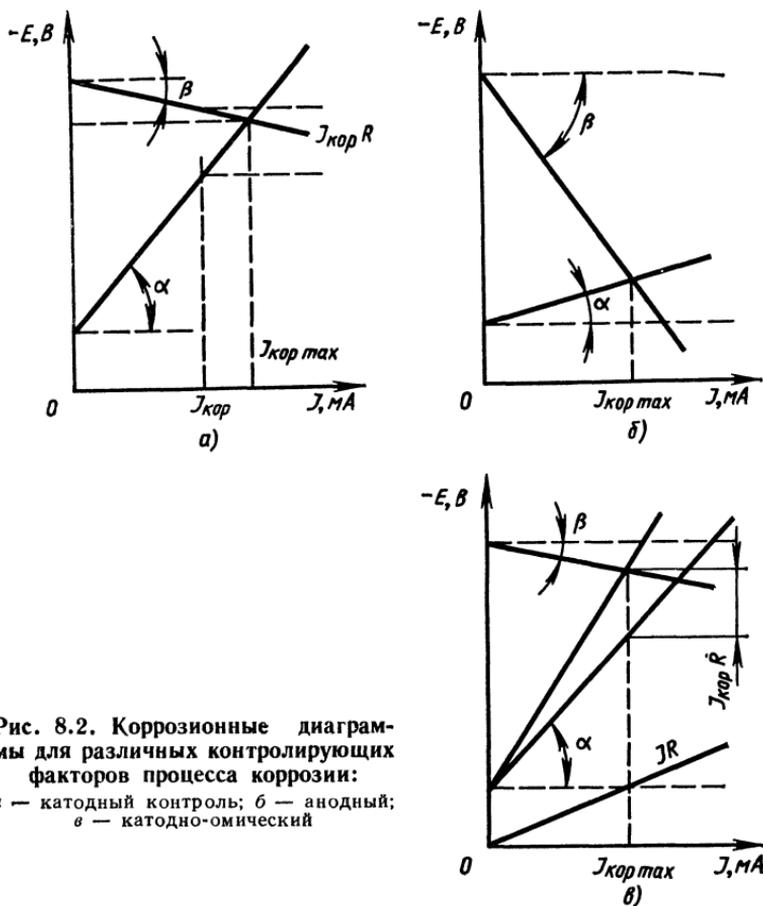


Рис. 8.2. Коррозионные диаграммы для различных контролирующих факторов процесса коррозии:  
 а — катодный контроль; б — анодный;  
 в — катодно-омический

рует протекание коррозионных процессов. Однако при очень высокой влажности воздухопроницаемость уменьшается, что тормозит коррозионный процесс. Для каждого грунта и почвы существует определенный интервал влажности, соответствующий максимальной скорости коррозии, т. е. коррозионная активность различных почв и грунтов при одинаковой влажности может изменяться в широких пределах.

Солевой состав и значение рН почвенного электролита, также не однозначные показатели степени коррозионной активности почвы. Тем не менее наблюдается повышенная коррозионная активность по отношению к стали при на-

личии значительного количества ионов  $\text{Cl}^-$  (солончаковые почвы) и низкого значения рН (кислые, гумусовые и болотистые почвы). По величине рН различают почвы: кислые (рН = 0 ... 5), нейтральные (рН = 6 ... 8) и щелочные (рН = 9 ... 14). Минимальная агрессивность почвы для некоторых металлов отмечается при следующих значениях рН: железо — 10 ... 14, свинец — 7 ... 8, алюминий — 6 ... 7.

Присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в почве затрудняет образование сплошных защитных пленок. Высокое содержание хлоридов почти всегда сопровождается интенсивной коррозией стали, влияние сульфатов меньше. Для алюминиевых конструкций также опасно присутствие в грунте растворимых хлористых солей, а для свинцовых оболочек кабелей опасно присутствие органических и азотистых веществ.

Воздухопроницаемость (или аэрируемость) почвы взаимосвязана с ее влажностью и их изменение по глубине залегания подземного сооружения служит причиной образования пар дифференциальной аэрации — при недостатке притока кислорода образуется анод, при избытке притока кислорода — катод электрохимической пары.

Температура среды существенно влияет на интенсивность коррозионных процессов. При замерзании грунтовой влаги коррозионные процессы резко замедляются.

Удельное электрическое сопротивление почвы  $\rho$  (Ом·м) — это сопротивление протеканию электрического тока в условном почвенном проводнике площадью поперечного сечения  $1 \text{ м}^2$  и длиной  $1 \text{ м}$ . Величина  $\rho$  — функция всех рассмотренных выше факторов и представляет один из наиболее характерных показателей коррозионной активности почв и грунтов по отношению к стали. В определенных границах существует прямая зависимость: чем меньше  $\rho$ , тем больше возможность коррозии. Эта зависимость позволяет приближенно оценить коррозионную активность почв. Однако наиболее достоверными следует считать показатели, учитывающие весь рассмотренный комплекс физико-механических и физико-химических факторов.

В соответствии с ГОСТ 9.015—74 коррозионную активность грунтов по отношению к стали подземных сооружений оценивают по удельному сопротивлению грунта,

Таблица 8.1

## Коррозионная активность грунтов по отношению к стали

Коррозионная активность	Удельное электрическое сопротивление грунта, Ом*м	Потеря массы образца, г	Средняя плотность поляризующего тока, мА/см <sup>2</sup>
Низкая	Свыше 100	До 1	До 0,05
Средняя	20 ... 100	1 ... 2	0,05 ... 0,20
Повышенная	10 ... 20	2 ... 3	0,20 ... 0,30
Высокая	5 ... 10	3 ... 4	0,30 ... 0,40
Весьма высокая	До 5	Свыше 4	Свыше 0,40

по потере массы образцов и плотности поляризующего тока (табл. 8.1).

Коррозионную активность грунтов, грунтовых и других вод по отношению к свинцовой и алюминиевой оболочкам кабелей оценивают по данным химического анализа (табл. 8.2—8.5).

Коррозионная активность грунтов устанавливается по показателю, характеризующему наибольшую коррозионную активность.

Основные источники блуждающих токов в земле — это пути электрифицированного рельсового транспорта,

Таблица 8.2

## Коррозионная активность грунтов по отношению к свинцовой оболочке кабеля

рН	Содержание компонентов, %		Коррозионная активность
	Органические вещества (гумус)	Нитрат-ион	
6,5 ... 7,5	До 0,100	До 0,0001	Низкая
5,0 ... 6,4	0,010 ... 0,020	0,0001 ... 0,0010	Средняя
7,6 ... 9,0			
До 5,0	Свыше 0,020	Свыше 0,0010	Высокая
Свыше 9,0			

Таблица 8 3

**Коррозионная активность грунтовых и других вод по отношению к свинцовой оболочке кабеля**

рН	Содержание компонентов, мг/л		Коррозионная активность
	Органические вещества (гумус)	Нитрат-ион	
6,5 ... 7,5	До 20	До 10	Низкая
5,0 ... 6,4	20 ... 40	10 ... 20	Средняя
7,6 .. 9,0			
Свыше 9,0	Свыше 40	Свыше 20	Высокая

работающего на постоянном или переменном токе промышленной частоты (рельсы железных дорог, трамвая, метрополитена), линии электропередачи по системе «провод—земля».

При протекании тягового тока по рельсам вдоль них происходит падение напряжения и рельсы получают некоторый потенциал относительно земли, а несовершенная

Таблица 8 4

**Коррозионная активность грунтов по отношению к алюминиевой оболочке кабеля**

рН	Содержание компонентов, %		Коррозионная активность
	Хлор-ион	Ион железа	
6,0 ... 7,5	До 0,001	До 0,002	Низкая
4,5 ... 5,9	0,001 ... 0,005	0,002 ... 0,010	Средняя
7,6 ... 8,5			
До 4,5	Свыше 0,005	Свыше 0,010	Высокая
Свыше 8,5			

Таблица 8.5

**Коррозионная активность грунтовых и других вод по отношению к алюминиевой оболочке кабеля**

рН	Содержание компонентов, мг/л		Коррозионная активность
	Хлор-ион	Ион железа	
6,0 ... 7,6	До 5,0	До 1,0	Низкая
4,5 ... 5,9	5,0 ... 50	1,0 ... 10	Средняя
7,6 ... 8,5			
До 4,5	Свыше 50	Свыше 10	Высокая
Свыше 8,5			

изоляция рельсов от земли вызывает утечку тока в окружающий грунт. Суммарный ток утечки зависит от параметров рельсового пути — чем меньше продольное и больше переходное сопротивление пути, тем меньше суммарный ток в земле.

Определение наличия блуждающих токов в земле на трассе проектируемого подземного металлического сооружения рекомендуется производить по результатам измерений разности потенциалов между проложенными в данном районе подземными металлическими сооружениями и землей.

При отсутствии таких сооружений наличие блуждающих токов в земле на трассе проектируемых сооружений целесообразно определять измерением разности потенциалов между двумя точками земли через каждые 1000 м по двум взаимно перпендикулярным направлениям при разное измерительных электродов на 100 м. Применяют высокоомные (с внутренним сопротивлением не менее 20 кОм на 1 В шкалы) показывающие или самопишущие вольтметры. Контакт с грунтом осуществляют с помощью стального или неполяризующегося электрода сравнения. Показания вольтметра рекомендуется отмечать через каждые 5 ... 10 с в течение 10 ... 15 мин в каждой точке.

Если разность потенциалов изменяется по величине и знаку или только по величине, то это указывает на наличие в земле блуждающих токов. Если же измеряемая разность потенциалов имеет устойчивый характер, то это указывает на наличие в земле токов почвенного происхождения либо токов от линий передач постоянного тока по системе «провод—земля», если таковые имеются в данном районе.

Распределение блуждающих токов в земле зависит от потенциалов рельсов относительно окружающей среды, которые непрерывно меняют свою величину в результате постоянного изменения нагрузки подвижного состава. Например, в зависимости от числа и расположения электровозов потенциалы отдельных участков рельсового пути будут изменяться как по величине, так и по знаку. Однако определенные участки рельсового пути могут иметь постоянную полярность по отношению к земле, когда наблюдаются лишь изменения амплитуды потенциалов. Вблизи подстанций и пунктов присоединения кабелей к рельсам существуют участки постоянной отрицательной полярности рельсов, а на значительном удалении от них — постоянной положительной полярности. На промежуточных участках имеет место знакопеременная полярность рельсов.

Протекающие в земле блуждающие токи, встречая на своем пути металлические сооружения, проникают в них и текут по ним на некотором протяжении, создавая анодные и катодные зоны. Подземные сооружения, находящиеся под влиянием блуждающих токов, обладают, как правило, обратной полярностью по отношению к земле по сравнению с соответствующими участками рельсовой сети.

Особенность процесса коррозии металла в поле блуждающих токов заключена в том, что это электролитический процесс, протекающий по законам электролиза.

Как правило, интенсивность коррозии блуждающими токами намного больше, чем интенсивность почвенной коррозии. Электролитические процессы, вызываемые блуждающими токами, накладываются на процессы, обусловленные почвенной коррозией. Совпадение анодных зон коррозионных пар и блуждающих токов приводит к усилению коррозии. Потенциал сооружения зависит от соотношения интенсивностей почвенной коррозии и корро-

зии, вызываемой блуждающими токами, и взаимного расположения анодных и катодных зон этих двух процессов.

При достаточно больших потенциалах блуждающих токов последние подавляют ток катодной цепи макропар, возникающих в процессе почвенной коррозии, распространяя разрушение на все макроучастки сооружения в анодной зоне блуждающих токов. Протяженность зон определяется измерением потенциала сооружения — земля.

Под действием блуждающих токов величина поляризационного потенциала сооружения смещается в анодных зонах в положительном направлении относительно стационарного потенциала, в катодных — в отрицательном.

В устойчивой анодной зоне блуждающих токов интенсивность процесса коррозии не зависит от содержания и величины рН реальных грунтов, а степень коррозионной опасности непосредственно определяется, в основном, поверхностной плотностью тока утечки. Сила тока, протекающего по сооружению, и величина потенциала его по отношению к близкой точке земли характеризуют опасность электрокоррозии лишь косвенно. Например, при большом положительном потенциале, но высоком сопротивлении изоляции плотность тока утечки будет невелика, в то время как при незначительном положительном потенциале по отношению к земле, но при малом переходном сопротивлении изоляции может возникнуть большая плотность тока утечки.

Сопротивление изоляции подземного сооружения — наиболее существенный фактор ограничения блуждающих токов, действующих на сооружение. По сравнению с плохо изолированным трубопроводом в хорошо изолированном трубопроводе ток уменьшается в сотни раз и более.

В знакопеременной зоне влияния блуждающих токов материальный эффект коррозии снижен по сравнению с действием устойчивого анодного тока аналогичной плотности. Отклонение от закона Фарадея увеличивается по мере увеличения частоты тока.

Степень несимметрии блуждающих токов по амплитуде, а также неравенство продолжительности анодных и катодных импульсов могут быть охарактеризованы в течение

некоторого отрезка времени усредненным коэффициентом  $\gamma$ :

$$\gamma = q^+ / (q^+ + q^-),$$

где  $q^+$ ,  $q^-$  — соответственно количество электричества, стекающего с сооружения во время анодных и катодных импульсов.

На практике оценку степени коррозионной опасности в знакопеременных зонах производят, используя данные измерения разности потенциалов «сооружение—грунт» самопишущими приборами. В этом случае коэффициент несимметричности блуждающих токов определяют по формуле

$$\gamma = S^+ / (S^+ + S^-),$$

где  $S^+$ ,  $S^-$  — соответственно суммарная площадь положительных и отрицательных импульсов за время измерения.

При планировании анодных и катодных импульсов за нулевую линию принимают линию стационарного потенциала  $E_c$ , В. При отсутствии точных данных может быть принято для стали  $E_c = 0,55$  В, свинца  $E_c = -0,48$  В, алюминия  $E_c = -0,7$  В.

Коэффициент  $\gamma$  может изменяться в пределах от 0 до 1. Предельное значение  $\gamma = 0$  соответствует устойчивому катодному состоянию сооружения, а  $\gamma = 1$  — устойчивому анодному состоянию.

Знакопеременный блуждающий ток со значительным преобладанием катодных импульсов создает условия, приближающиеся к условиям коррозионной безопасности (табл. 8.6).

Коррозия в зоне действия переменных блуждающих токов промышленной частоты (50 Гц) имеет свои особенности. Источник таких блуждающих токов — пути электрифицированного рельсового транспорта, работающего на переменном токе, и городские электросети с заземленной нейтралью.

В результате этих влияний на сооружениях могут возникнуть напряжения, опасные для обслуживающего персонала, создаться условия для искрообразования и процесса электрохимической коррозии.

Продукты коррозии, образующиеся на поверхности стали в грунтах при воздействии переменного тока, бо-

Таблица 8.6

Оценка степени коррозионной опасности в знакопеременных зонах

Коэффициент несимметричности	Степень опасности электрокоррозии и рекомендации по защите
До 0,3 0,3 ... 0,6	Безопасная зона Сравнительно опасная зона. Катодная поляризация осуществляется во вторую очередь после защиты в устойчивых анодных зонах
Свыше 0,6	Опасная зона. Катодная поляризация осуществляется наравне с защитой в устойчивых анодных зонах

лее плотные, чем продукт коррозии при действии постоянного тока. Однако их неравномерность и несплошность активизируют коррозионное действие переменного тока, так как в местах оголения металла резко возрастает плотность тока утечки и, как следствие, активно развиваются локальные поражения стали в виде питтингов и глубоких язв, создающие опасность сквозных повреждений.

Измерение смещения электродного потенциала сооружения, вызванного переменным током, производят по схеме с компенсацией стационарного потенциала (рис. 8.3). При измерении используют приборы магнитоэлектрической системы, а контакт с землей осуществляют с помощью медносульфатных электродов сравнения. Стационарный потенциал сооружения относительно электрода сравнения компенсируется включением в измерительную цепь встречной ЭДС.

Для уточнения источника тока, вызывающего смещение электродного потенциала, а также для определения ве-

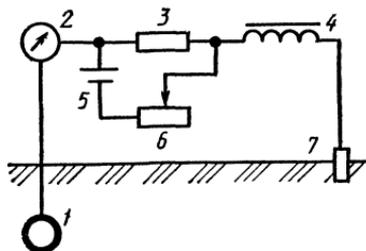


Рис. 8.3. Компенсационная схема измерения разности потенциалов «сооружение — грунт»:

1 — сооружение; 2 — милливольтметр; 3 — сопротивление 100 Ом; 4 — дроссель индуктивностью не менее 100 мГ; 5 — элемент типа 1,6-ФМЦ-V-3,2; 6 — регулируемое сопротивление 500 Ом; 7 — медносульфатный электрод сравнения

личины стационарного потенциала сооружения необходимо проводить синхронные замеры переменного потенциала сооружения по отношению к земле (приборами ВК7-3 или Ф431-2 по стальным электродам сравнения) и замеры смещения электродного потенциала (микроамперметрами М 109, М 132 или ампервольтметром М 231 по компенсационной схеме, при этом «минус» прибора подключается к сооружению, а «плюс» — к медносульфатному электроду сравнения).

Если смещение электродного потенциала в отрицательную сторону на протяжении замеров неизменно совпадает с увеличением переменного потенциала сооружения по отношению к земле, то оно связано с воздействием переменного тока и свидетельствует о наличии коррозионной опасности. Период непрерывного измерения должен охватывать прохождение нескольких поездов по ближайшему участку электрифицированной железной дороги в одном направлении.

## **8.2. Методы защиты. Классификация и основные требования**

Защиту подземных сооружений от подземной коррозии можно условно разделить на пассивную защиту — изоляцию сооружения от контакта с окружающим грунтом и ограничение влияния блуждающих токов и активную (электрохимическую) — создание защитного потенциала сооружения по отношению к окружающей среде.

Изоляция сооружения от контакта с окружающей средой осуществляется: выбором соответствующей конструкции защитного покрытия, в наибольшей степени отвечающей условиям эксплуатации; рациональным выбором трасс прокладки подземных металлических сооружений; использованием специальных способов прокладки (каналы, блоки, туннели, коллекторы и т. д.).

Прокладка протяженных подземных металлических сооружений должна производиться по трассам с наименьшей степенью коррозионной опасности — там, где это возможно, следует избегать участков с сильно агрессивными грунтами, свалок мусора и промышленных отходов, а также районов стока вод промышленных и коммунальных предприятий.

Ограничить влияние блуждающих токов можно путем такого воздействия на параметры системы электрифицированного транспорта, при котором ток утечки с рельсовой цепи был бы в пределах допустимого. Одновременно необходимо на защищенном сооружении создать такие условия, чтобы сила натекающего на него тока была минимальна.

Поэтому влияние блуждающих токов ограничивают с помощью мероприятий по снижению силы блуждающих токов непосредственно на их источниках и на подземных металлических сооружениях, подверженных действию этих блуждающих токов.

С этой целью следует:

относить трассу сооружения на расстояние свыше 500 м от полосы отвода железной дороги, электрифицированной на переменном токе;

относить трассу сооружения на расстояние свыше 100 м от рельсового пути постоянного тока.

При выборе трасс протяженных подземных сооружений необходимо сокращать до возможного минимума число пересечения с рельсами электрифицированного транспорта. Оптимальный угол пересечения  $90^\circ$ . Нежелательно использовать угол пересечения меньше, чем  $75^\circ$ .

Покрытия для защиты от коррозии подземных металлических сооружений должны удовлетворять следующим основным требованиям: обладать высокими диэлектрическими свойствами и быть химически стойкими; быть сплошными и иметь хорошую адгезию к металлу сооружения; быть эластичными и обладать высокой механической прочностью; противостоять осмосу и электроосмосу; обладать устойчивостью к воздействию климатических факторов и сохранять свои защитные свойства при отрицательных и положительных температурах; обладать высокой биостойкостью и не содержать компонентов, оказывающих коррозионное воздействие на металл. Установлены нормальные, усиленные и весьма усиленные покрытия. В зависимости от используемых материалов покрытия могут быть: мастичные (битумные и каменноугольные), полимерные (экструдированные из расплава, сплавляемые на трубах из порошков, накатываемые на трубы из эмалей, из липких изоляционных лент).

На магистральных стальных подземных газопроводах, нефтепроводах, нефтепродуктопроводах и ответвлениях от них применяют полимерные, битумно-резиновые, битумно-полимерные и другие защитные покрытия, которые в зависимости от защитной способности делят на два типа: нормальные и усиленные.

На магистральных нефтегазопродуктопроводах и ответвлениях от них и газопроводах с давлением до 1,2 МПа, предназначенных для газоснабжения городов, населенных пунктов в сельской местности и промышленных предприятий, прокладываемых вне их территории, тип защитного покрытия выбирают в зависимости от условий прокладки, температурного режима работы и диаметра трубопровода.

Покрытия усиленного типа следует применять на магистральных трубопроводах диаметром 1020 мм и более независимо от удельного сопротивления грунта, а также на всех трубопроводах, прокладываемых в районах Средней Азии, Казахстана и юга европейской части СССР южнее 50° северной широты; в засоленных почвах любого района страны; в болотистых, заболоченных и поливных почвах, а также на участках перспективного обводнения; на подводных переходах и в поймах рек, а также на переходах через железные и автомобильные дороги; на территориях компрессорных, газораспределительных и насосных станций; на пересечениях с различными трубопроводами; на участках промышленных и бытовых стоков, свалок мусора и шлака; на участках трубопроводов углеводородов и др. Во всех остальных случаях применяют защитные покрытия нормального типа.

На стальных трубопроводах, прокладываемых непосредственно в земле в пределах территории городов и других населенных пунктов, промышленных предприятий и на подземных емкостях сжиженного газа, применяют защитные покрытия, соответствующие весьма усиленному типу: битумно-полимерные, битумно-минеральные, полимерные, этиленовые и др.

Конструкции различных типов покрытий приведены в табл. 8.7 и 8.8.

Защитные свойства противокоррозионных покрытий со временем снижаются в результате воздействия на них почвенного электролита и катодной поляризации при электро-

Таблица 8.7

Конструкции битумных покрытий

Тип защитного покрытия	Условия нанесения защитного покрытия	Конструкция и материалы защитного покрытия	Толщина, мм, не менее	
			каждого слоя	общая
Нормальный	Трассовые	Грунтовка битумно-полимерная или битумная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup>	—	4,5
		Мастика битумно-резиновая или битумно-полимерная	4,0	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Наружная обертка	0,5	
Усиленный	Трассовые	Грунтовка битумно-полимерная или битумная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup>	—	6,0
		Мастика битумно-резиновая или битумно-полимерная	5,5	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Наружная обертка	0,5	
Усиленный	Внетрассовые	Грунтовка битумно-полимерная или битумная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup>	—	6,0
		Мастика битумно-резиновая или битумно-полимерная	3,0	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Мастика битумно-резиновая или битумно-полимерная	2,5	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Наружная обертка	0,5	
Весьма усиленный	Базовые для труб диаметром до 150 мм	Грунтовка битумная	—	8,0
		Мастика битумно-атактическая или битумно-резиновая, или битумно-минеральная, или мастика битудиен	2,5	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Мастика битумно-атактическая или битумно-резиновая, или битумно-минеральная, или мастика битудиен	2,5	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Мастика битумно-атактическая или битумно-резиновая, или битумно-минеральная, или мастика битудиен	2,5	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Наружная обертка	0,5	

Продолжение табл. 8.7

Тип защитного покрытия	Условия нанесения защитного покрытия	Конструкция и материалы защитного покрытия	Толщина, мм, не менее	
			каждого слоя	общая
Весьма усиленный	Базовые для труб диаметром 150 мм до 820 мм, емкости хранения сжиженного газа	Грунтовка битумная	—	9,0
		Мастика битумно-атактическая или битумно-резиновая, или битумно-минеральная, или мастика битуднен	3,0	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Мастика битумно-атактическая или битумно-резиновая, или битумно-минеральная, или мастика битуднен	3,0	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Мастика битумно-атактическая или битумно-резиновая, или битумно-минеральная, или мастика битуднен	3,0	
	Наружная обертка	В зависимости от материала		
Весьма усиленный	Базовые для труб всех диаметров и емкостей хранения сжиженного газа	Грунтовка битумная	—	7,5
		Мастика битумно-асбополимерная или битумно-тальковая	2,5	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Мастика битумно-асбополимерная или битумно-тальковая	2,5	
		Обмотка из стеклохолста	—	
		Мастика битумно-асбополимерная или битумно-тальковая	2,5	
	Наружная обертка	В зависимости от материала		

Таблица 8.8

Конструкции полимерных покрытий

Тип защитного покрытия	Условия нанесения защитного покрытия	Конструкция и материалы защитного покрытия	Толщина, мм, не менее	
			каждого слоя	общая
Нормальный	Трассовые или базовые	Грунтовка полимерная или битумно-полимерная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup> Лента полиэтиленовая изоляционная липкая Наружная обертка	—	1,5
			0,5	
			1,0	
Нормальный	Заводские или базовые	Грунтовка полимерная или битумно-полимерная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup> Лента поливинилхлоридная изоляционная липкая Наружная обертка	—	1,7
			0,70	
			1,0	
Усиленный	Трассовые или базовые	Грунтовка полимерная или битумно-полимерная с расходом 0,1 кг/м <sup>2</sup> Лента полиэтиленовая изоляционная липкая Наружная обертка	—	2,0
			1,0	
			1,0	
Усиленный	Заводские или базовые	Полиэтилен экструдированный или расплавленный на трубе из порошков для труб диаметром, мм: до 1020 от 1020 до 1220 от 1220 и выше Краска эпоксидная порошковая	2,0	
			2,5	
			3,0	
			0,25	
Весьма усиленный	Заводские или базовые	Полиэтилен экструдированный или расплавленный на трубе из порошков для труб диаметром, мм: до 250 от 250 до 500 от 500 и выше	2,5	
			3,0	
			3,5	

Продолжение табл. 8.8

Тип защитного покрытия	Условия нанесения защитного покрытия	Конструкция и материалы защитного покрытия	Толщина, мм, не менее	
			каждого слоя	общая
Весьма усиленный	Базовые для труб всех диаметров и емкостей хранения сжиженного газа	Эмаль этиноль	—	0,6
Весьма усиленный	Базовые для труб всех диаметров	Грунтовка Липкая лента в три слоя Наружная обертка	0,1 В зависимости от материала	1,0

химической защите (рис. 8.4). Качественную оценку состояния изоляционного покрытия можно производить по величине его электрического сопротивления, Ом·м (табл. 8.9).

Защитные покровы кабелей должны удовлетворять требованиям ГОСТ 7006—72 «Покровы защитные кабелей. Технические условия», кото-

Рис. 8.4. Снижение сопротивления противокоррозионного покрытия в процессе эксплуатации подземного сооружения

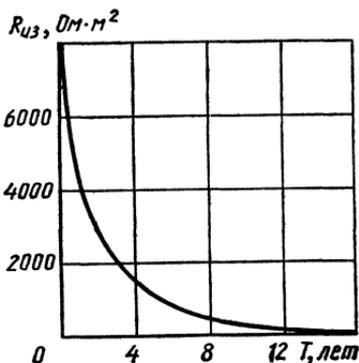


Таблица 89

Качественная характеристика покрытий

Качество изоляции	Повреждения изоляции	Примерные пределы удельного электрического сопротивления, Ом м
Отличное	Нет	10 000 и выше
Хорошее	Самые мелкие в единичном количестве	10 000 . 1 000
Удовлетворительное	Мелкие в небольшом количестве	1 000 ... 100
Плохое	Заметные на значительной площади	100 ... 10
Очень плохое	Покрытие сильно разрушено	10 ... 5
Совершенно разрушенное покрытие *	Следы покрытия на сооружении	Меньше 5

\* Разрушенной может считаться изоляция, прослужившая более 10 лет

рый распространяется на защитные покровы всех видов кабелей.

Защитные покровы подземных кабелей в общем случае состоят из следующих конструктивных элементов: подушки, брони и наружного покрова.

Подушка — часть защитного покрова кабеля, наложенная на экран, оболочку или упрочняющий покров для предохранения от коррозии и повреждения.

Броня — часть защитного покрова кабеля, состоящая из металлических лент или проволок, предназначенная для защиты от внешних механических воздействий и (или) в некоторых грузонесущих кабелях. В кабелях связи броня может также выполнять роль электромагнитного экрана.

Наружный покров — часть защитного покрова кабеля, предназначенная для защиты брони от коррозии и механических воздействий. Защитные покровы на кабели наносят в условиях производства с помощью специального оборудования: подушки без обозначения, а также подушки типов Л и 2Л — на бронировочных машинах; подушки типов П и В — на специальных агрегатах; броня типов

Б, П и К — на бронировочных машинах; наружные покровы без обозначений типа л и 2л — на бронировочной машине, а наружные покровы шлангового типа Шп и Шв — на специальных агрегатах.

Тип защитного покрова кабелей нужно выбирать в зависимости от условий прокладки кабеля, наличия блуждающих токов и механических воздействий в соответствии с требованиями ГОСТ 9.015—74 (табл. 8.10, 8.11).

Буквенные обозначения в таблицах характеризуют конструкцию защитного покрова кабеля в соответствии с ГОСТ 7006—72.

Кабели со свинцовыми оболочками прокладывают в неметаллических трубах, блоках, каналах, коллекторах и туннелях. Прокладка кабелей с голыми свинцовыми оболочками непосредственно в грунте не допускается.

Мероприятия по ограничению силы блуждающих токов. Утечка тягового тока с рельсов электрифицированных путей не должна превышать нормированного значения. Допустимую норму утечки тока на участках железных дорог, электрифицированных постоянным током, определяют для каждого участка между тяговыми подстанциями по номограмме (рис. 8.5). На номограмму накладывают линейку таким образом, чтобы она соединяла точку линии номограммы, соответствующую расстоянию между тяговыми подстанциями исследуемого участка (при том количестве электрифицированных путей  $n$ , которое имеет место в районе подстанции), с точкой, определяющей величину отношения  $P$  нагрузок фидеров соседних тяговых подстанций, питающих контактную сеть этого участка (определяется по показаниям счетчиков, установленных на питающих линиях). Точка пересечения линейки с линией, характеризующей относительную утечку тока  $J_{y \max}$ , определяет допустимую норму утечки с рельсов для контролируемого участка.

Ограничение блуждающих токов осуществляют применением мероприятий, выполненных как непосредственно на рельсовых путях, так и в системе электроснабжения электрифицированного транспорта: уменьшение падения напряжения в рельсах; создание оптимального режима работы рельсовой сети; повышение сопротивления в цепи утечки тяговых токов; уменьшение утечек тягового тока через заземления металлические сооружения и устройства.

Таблица 8.10

## Типы применяемых защитных покровов кабелей при воздействии блуждающих токов

Условия прокладки кабелей	Оболочка кабеля, не подвергающегося значительным растягивающим усилиям					Оболочка кабеля, подвергающегося значительным растягивающим усилиям			
	свинцовая	алюминиевая	стальная гофрированная	неметаллическая	без оболочки	свинцовая	алюминиевая	неметаллическая	без оболочки
В земле (в траншеях), в условиях, где оболочка подвергается воздействию блуждающих токов	Бл, Б2л, Б2лШп, Б2лШв, БШп, БШв	Бп, Б2л, Шв, БлШв, Шп, БлШп, БпШп, Б2лШв, БвШв, Б2лШп	Шв, Шп	Б	БбШв, БбШп	Пл, П2л, П2лШв, ПШв, ПШп, П2лШп	П2л, ПлШв, П2лШв, П2лШп	П	

Таблица 8.11

Типы применяемых защитных покровов кабелей в зависимости от условий прокладки и наличия механических воздействий

Условия прокладки кабелей	Оболочка кабеля, не подвергающегося значительным растягивающим усилиям					Оболочка кабеля, подвергающегося значительным растягивающим усилиям			
	свинцовая	алюминиевая	стальная гофрированная	неметаллическая	без оболочки	свинцовая	алюминиевая	неметаллическая	без оболочки
В земле (траншеях)	Б	Бл, БлШп, Шв, Б2л, Шп, Бп	Шв, Шп	БГ, ББГ	ББШв, ББШп	П	Пл	П	ПБШп
В каналах и тоннелях	БГ БлГ	БлГ Шв Б2лШв Б2лГ	Шв	БГ, ББГ	ББШв	ПГ ПлГ	ПлГ ПлШв П2лГ	ПГ	ПБШв
В коррозионно-активной среде	Б2лГ, Б2лШв, БШв, Шв, БлШв	Шв БвШв Б2лШв БлШв				П2лГ, П2лШв, ПШв	ПлШв		

Продолжение табл. 8.11

Условия прокладки кабелей	Оболочка кабеля, не подвергающегося значительным растягивающим усилиям					Оболочка кабеля, подвергающегося значительным растягивающим усилиям			
	свинцовая	алюминевая	стальная гофрированная	неметаллическая	без оболочки	свинцовая	алюминевая	неметаллическая	без оболочки
В телефонных тоннелях, канализациях, в коллекторах	БГ	Шп БлШп БШп БпГ БпШп	Шп	БГ, ББГ	ББШв	—	—	—	—
В шахтах	Бн, БШв	—	—	—	—	Плн, Пн, ПШв	—	—	ПбШв
В жароопасных и взрывоопасных шахтах в коррозионно-активной среде	Блн, Б2лн, Б2лШв	—	—	—	—	Плн, П2лШв, П2лн	—	—	ПбШв
Под водой через судоходные реки и водоемы	—	—	—	—	—	К, Кл	КпШп	—	—
Под водой через несудоходные реки и водоемы	БпШп	—	—	—	—	К, Кл	КпШп	—	—

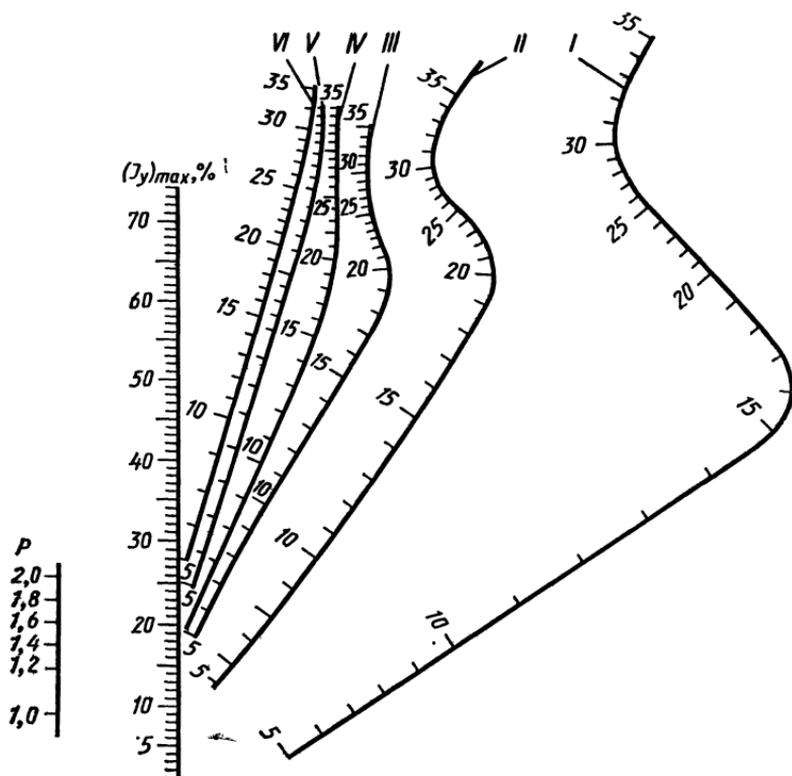


Рис. 8.5. Номограмма для определения нормы утечки тока при количестве электрифицированных путей  $n$ : I —  $n = 0 \dots 2$ ; II —  $n = 3 \dots 7$ ; III —  $n = 8 \dots 12$ ; IV —  $n = 13 \dots 17$ ; V —  $n = 18 \dots 23$ ; VI —  $n > 23$

Падение напряжения в рельсах уменьшают, увеличивая проводимость рельсового пути; используя рельсы тяжелого типа; применяя рельсы, сваренные в длиномерную плеть; применяя оцинковку и смазку рельсовых накладок; применяя надежные рельсовые, междурельсовые и междупутные соединители; соединяя рельсовые пути в пункте отсасывания; рационально увеличивая количество тяговых подстанций и отсасывающих пунктов.

Сборные рельсовые стыки, междупутные и путевые соединители, а также обходные соединители на сборных стрелках, крестовинах и компенсаторах должны быть выполнены в соответствии с нормативно-технической докумен-

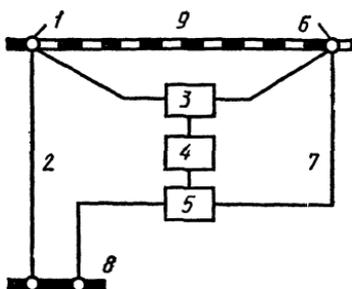


Рис. 8.6. Принципиальная схема установки по автоматическому регулированию потенциалов «отсасывающих» пунктов:

1, 6 — «отсасывающие» пункты; 2 — короткая «отсасывающая» линия; 3 — датчик; 4 — блок управления; 5 — силовой блок; 7 — длинная «отсасывающая» линия; 8 — шина тяговой подстанции; 9 — рельсовая сеть

тацией (ГОСТ 9.015—74). Все неэлектрифицированные пути железных дорог должны быть отделены от электрифицированных путей двумя изолирующими стыками, установленными в каждую рельсовую нить неэлектрифицированного пути так, чтобы исключить возможность замыкания подвижным составом неэлектрифицированных путей с электрифицированными.

Оптимальный режим работы рельсовой сети создают для достижения равных потенциалов отсасывающих пунктов, при которых блуждающие токи практически не будут иметь место.

Для выравнивания потенциалов между отсасывающими пунктами применяют реостаты, включаемые в цепь наиболее короткой линии. Величина дополнительного сопротивления, вводимого в цепь короткой линии, зависит от падения напряжения в длинных отсасывающих линиях и электрических параметров короткой линии. Этот метод не позволяет оперативно регулировать потенциалы отсасывающих пунктов и связан с большими потерями энергии в реостатах. Разработана система автоматического регулирования, основанная на использовании дополнительного регулируемого источника встречной ЭДС, который включают в цепь отсасывающей линии с большим сопротивлением (рис. 8.6). Создаваемая на выходе ЭДС имеет встречное регулирование по отношению к полярности рабочего напряжения сети. Значение этого напряжения в любой момент соответствует падению напряжения в длинной отсасывающей линии, что позволяет добиться требуемой эквипотенциальности отсасывающих пунктов.

Сопротивление в цепи утечки тяговых токов повышают, укладывая рельсы на щебеночном, гравийном или равно-

ценном им по изоляционным свойствам балласте, а рельсы трамвая — применяя специальные конструкции пути, обеспечивающие удельное переходное сопротивление рельсовых путей не ниже 0,02 Ом·км. Необходимо обеспечить надежный дренаж воды с верхнего строения путей. Деревянные шпалы пропитывают электроизолирующим антисептиком. При использовании железобетонных шпал рельсы и рельсовые скрепления изолируют от бетона и арматуры шпал и подрельсовых оснований специальными электроизолирующими прокладками, втулками и т. д. Просвет между подошвой рельса и балластом между шпалами на железных дорогах и метрополитене должен быть не менее 30 мм. Требуемое переходное сопротивление между рельсами трамвая и землей сохраняют применением битумизированного песка для засыпки верхней части шпально-балластной конструкции от головки рельса до середины шпалы.

Количество утечек тягового тока уменьшают, отказавшись от глухого заземления минусовой шины тяговой подстанции, соединенной с ходовыми рельсами; применяя изолированную от земли канализацию для отсасывающих линий; изолируя рельсы неэлектрифицированных путей. Опоры контактной сети, светофорные мачты, фермы металлических и железобетонных мостов и другие подобные им сооружения, соединяемые с рельсами наглухо или через искровые промежутки, устанавливаются на каменных, бетонных или железобетонных основаниях, обеспечивающих выполнение установленных норм по допустимой силе тока утечки.

Рельсы на территории депо электроподвижного состава должны быть изолированы от металлических сооружений, бетона и арматуры железобетонных конструкций и от контуров заземлений. Если по условиям техники безопасности необходимо глухое заземление на рельсы металлических конструкций и сооружений внутри здания депо, то на вводах кабелей и трубопроводов в здание должны быть установлены изолирующие муфты и фланцы.

Конструкции и корпуса установок, соединенные наглухо с рельсами, не могут быть заземлены дополнительно.

Важнейшее средство ограничения токов утечки — соблюдение правил прокладки подземных металлических

сооружений различного назначения вблизи рельсовых путей и при пересечении с ними.

Электрохимической называется защита металла от коррозии, осуществляемая принудительной анодной или катодной поляризацией.

При защите подземных металлических сооружений широкое распространение получила катодная защита — электрохимическая защита металла, осуществляемая принудительной или вынужденной катодной поляризацией, при которой сооружению сообщают такой отрицательный электрический потенциал, что окисление металла термодинамически затрудняется и скорость коррозии становится пренебрежительно мала.

Катодную поляризацию осуществляют установками дренажной и катодной защиты, а также протекторными установками.

Дренажная защита — это способ защиты от коррозии блуждающими токами, который заключен в вынужденной катодной поляризации путем отвода блуждающих токов от защищаемого сооружения к источнику этих токов.

Катодная защита — способ защиты сооружения принудительной катодной поляризацией с помощью внешнего источника тока.

Протекторная защита — способ защиты сооружения принудительной катодной поляризацией с помощью подключения к нему электродов из металла, обладающего в данной среде более отрицательным потенциалом, чем потенциал металла сооружения.

В соответствии с ГОСТ 9.015—74 катодную поляризацию изолированных металлических подземных сооружений нужно осуществлять таким образом, чтобы создаваемые на всей поверхности этих сооружений поляризационные потенциалы (по абсолютной величине) были не менее значительны, указанных в табл. 8.12, и не более значительны, указанных в табл. 8.13. Здесь под поляризационным потенциалом понимают потенциал, который приобретает подземное металлическое сооружение в результате поляризации внешним током.

Определять опасность коррозии и защищенность подземных металлических сооружений по величине стационарного потенциала (потенциала участка подземного со-

Таблица 8.12

**Минимальные поляризационные (защитные) потенциалы по отношению к неполяризующимся электродам, В**

Металл сооружения	Электроды сравнения		Среда
	водородный	медносульфатный	
Сталь	-0,55	-0,85	Во всех средах
Свинец	-0,2 -0,42	-0,5 -0,72	Кислая Щелочная
Алюминий	-0,55	-0,85	Во всех средах

Таблица 8.13

**Максимальные поляризационные (защитные) потенциалы по отношению к неполяризующимся электродам, В**

Металл сооружения	Защитное покрытие	Электроды сравнения		Среда
		водородный	медносульфатный	
Сталь	С защитным покрытием	-0,8	-1,1	Во всех средах То же
	Без защитного покрытия	Не ограничивается		
Свинец	С защитным покрытием	-0,8	-1,1	Кислая Щелочная
	Без защитного покрытия	-1,0	-1,3	
Алюминий	С частично поврежденным покрытием	-1,08	-1,38	Во всех средах

**Примечание.** Потенциал неполяризующегося насыщенного медносульфатного электрода по отношению к стандартному водородному электроду принят равным 0,3 В.

оружения при отсутствии влияния внешней поляризации) не допускается.

Необходимость ограничения максимальных защитных потенциалов обусловлена тем, что при более отрицательных потенциалах наблюдается отслаивание покрытия от металла под действием сил, действующих на границе раздела «металл—покрытие» в результате скопления миграционной воды (электроосмотическое явление).

Значительная часть потенциала, измеренного по схеме «сооружение—электрод сравнения», — это омическая составляющая, вызванная протеканием тока в грунте и в порах изоляционного покрытия. Однако омическая составляющая потенциала не характеризует кинетику электрохимических процессов, проходящих на поверхности металла, и не определяет степень коррозионной опасности или эффективность катодной защиты. Поэтому для определения поляризационного потенциала из измеренной разности потенциалов «сооружение — электрод сравнения» должна быть исключена омическая составляющая. Один из методов основан на том, что разные составляющие потенциала при выключении поляризующего тока исчезают с разной скоростью. Омическое падение напряжения исключается в момент кратковременного выключения поляризующего тока (так как оно практически мгновенно падает до нуля), в то время как концентрационная поляризация сохраняется некоторое время на достаточно высоком уровне и лишь затем медленно падает.

Измерение поляризационных потенциалов стальных трубопроводов производят в специально оборудованном контрольно-измерительном пункте с помощью медносульфатного электрода сравнения длительного действия с датчиком электрохимического потенциала, прерывателя тока и высокоомного вольтметра (с внутренним сопротивлением не менее 1 МОм на 1 В шкалы).

В соответствии с ГОСТ 9.015—74 на действующих стальных изолированных трубопроводах, не оборудованных специальными контрольно-измерительными пунктами для измерения поляризационных потенциалов, допускается осуществлять катодную поляризацию таким образом, чтобы средние значения потенциалов сооружения по отношению к медносульфатному электроду сравнения (включающие поляризационную и омическую

Таблица 8.14

Максимальные и минимальные защитные потенциалы для кабелей связи с учетом поляризационной и омической составляющих

Тип кабеля связи	Защитный потенциал, В	
	минимальный	максимальный
Бронированный со свинцовыми оболочками	-0,87	-1,1 (для кислой среды) -1,3 (для щелочной среды)
Бронированный с алюминиевыми оболочками	-0,87	-1,38
В голых свинцовых оболочках и алюминиевых оболочках без брони	По табл. 8.12	По табл. 8.13
В стальных гофрированных оболочках	-1,2	Не нормируется

составляющие) находились в пределах от  $-0,87$  до  $-2,5$  В.

Катодную поляризацию кабелей связи необходимо осуществлять таким образом, чтобы измеренная по отношению к медносульфатному электроду сравнения разность потенциалов между кабелем и землей, включающая в себя как поляризационную, так и омическую составляющие, соответствовала (по абсолютной величине) значениям, приведенным в табл. 8.14 [3].

Измерение разности потенциалов между подземным металлическим сооружением и землей производят контактным методом с применением вольтметра, имеющего внутреннее сопротивление не менее 20 000 Ом на 1 В шкалы.

Если амплитуда колебаний измеряемой разности потенциалов не превышает 1 В, должны применяться неполяризующиеся электроды сравнения; при больших амплитудах в зоне действия блуждающих токов допускается применение стальных электродов. Положительную клемму измерительного прибора присоединяют к подземному сооружению, а отрицательную — к электроду сравнения

При использовании медносульфатного неполяризующегося электрода разность потенциалов между сооружением, проложенным в поле блуждающих токов или в зоне

действия средств электрохимической защиты, и землей (включая поляризационную и омическую составляющие)

$$E_{сз} = \pm E_{взм} + E_c,$$

где  $E_{взм}$  — измеренный прибором потенциал сооружения;  $E_c$  — стационарный потенциал металла в грунте без внешней поляризации (для стали  $E_c = -0,55$  В, для свинца — 0,48 В, для алюминия — 0,7 В).

Электрод сравнения необходимо располагать над сооружением и по возможности ближе к нему.

В зоне действия блуждающих токов разность потенциалов между сооружением и землей целесообразно измерять при помощи самопишущих приборов или интеграторов.

Катодную поляризацию подземных металлических сооружений нужно осуществлять так, чтобы исключалось вредное влияние ее на соседние подземные металлические сооружения.

Катодная поляризация защищаемого сооружения отрицательно влияет на соседние металлические сооружения, т. к. происходит: уменьшение по абсолютной величине максимального защитного потенциала на соседних металлических сооружениях, имеющих катодную поляризацию; появление опасности электрохимической коррозии на соседних подземных металлических сооружениях, ранее на требовавших защиты от нее.

Если при катодной поляризации нельзя избежать вредного влияния на соседние металлические сооружения, выполняют совместную защиту этих сооружений или принимают другие меры, устраняющие вредное влияние.

Для защиты от почвенной коррозии подземных стальных трубопроводов и резервуаров, заглубленных непосредственно в грунт весьма высокой, высокой и повышенной коррозионной активности, помимо применения изоляционных покрытий следует осуществлять катодную поляризацию сооружений. Магистральные нефтегазопроводы и отводы от них, стальные трубопроводы компрессорных, газораспределительных, перекачивающих и насосных станций, трубопроводы нефтегазопромыслов и подземных хранилищ газа подлежат комбинированной защите от коррозии покрытиями и средствами электрохимической защиты независимо от коррозионной активности грунта. Обсадные колонны скважин допускается

защищать от коррозии только средствами электрохимической защиты.

Защиту стальных подземных сооружений связи (кроме кабелей в стальных гофрированных оболочках) от почвенной коррозии осуществляют с помощью изоляционных покровов и катодной поляризации при прокладке их в грунтах с удельным сопротивлением менее 100 Ом·м.

С помощью катодной поляризации от коррозии блуждающими токами защищают (ГОСТ 9.015—74): стальные трубопроводы, прокладываемые непосредственно в земле, в опасных зонах независимо от коррозионной активности грунта; сооружения связи в опасных зонах: силовые и другие кабели.

Основное средство защиты от коррозии блуждающими токами — электродренажная защита. Катодную защиту применяют только в тех случаях, когда использование прямых, поляризованных или усиленных дренажей малоэффективно или не оправдано технико-экономическими соображениями.

Протекторная защита от коррозии блуждающими токами может быть применена только в случаях незначительного их влияния, когда блуждающие токи могут быть скомпенсированы током протекторной установки при обеспечении требуемого защитного потенциала.

Особенности защиты от подземной биокоррозии изложены в гл. 10.

### 8.3. Электродренажная защита

Электродренажная защита — наиболее эффективная защита от блуждающих токов. Основной принцип ее состоит в устранении анодных зон на подземных сооружениях. Это достигается отводом (дренажем) блуждающих токов с участков анодных зон сооружения в рельсовую часть цепи электротяги, имеющей отрицательный или знакопеременный потенциал, или на отрицательную сборную шину отсасывающих линий тяговых подстанций. Потенциал сооружения смещается в отрицательную сторону, а анодные зоны, вызванные утечкой блуждающих токов, ликвидируются. При этом катодные зоны в местах входа блуждающих токов в сооружение сохраняются. Очевидно, что электрический дренаж работает только в том случае, когда разность потенциалов «сооружение—элемент рель-

совой сети» положительна или искусственно становится положительной.

Для нормального дренажа падение напряжения в дренажном кабеле должно быть меньше разности потенциалов «сооружение—рельсы». Поэтому применение дренажной защиты оправдано лишь при относительно близком расположении защищаемого сооружения от рельсов или отсасывающих пунктов. При большой длине дренажного кабеля для уменьшения потери напряжения необходимо увеличить его сечение, что может оказаться экономически нецелесообразным. В таких случаях рекомендуют переходить на защиту с применением катодных станций или протекторных установок.

Электродренажную защиту осуществляют с помощью установок прямого, поляризованного и усиленного дренажа.

Прямой электрический дренаж (рис. 8.7) наиболее прост по конструкции, имеет реостат для регулирования дренируемого тока. Безреостатный дренаж недопустим из-за возможности возникновения тока, опасного для защищаемого сооружения

Прямой электрический дренаж применяют в тех случаях, когда потенциал сооружения  $E_c$  постоянно выше потенциала элемента рельсовой сети  $E_p$ , куда отводится блуждающий ток. Кроме того, во избежание утечки блуждающего тока в землю в пункте дренирования в последующей коррозией сооружения разность потенциалов «сооружение—рельсы»  $\Delta E_{cp}$  должна быть больше разности потенциалов «сооружение—земля»  $\Delta E_{сз}$ . Прямой дренаж имеет двустороннюю проводимость. Поэтому он находит

применение лишь в тех ограниченных случаях, когда гарантировано превышение потенциала сооружения над потенциалом в пункте дренирования, т. е. исключена возможность стекания токов рельсовой сети в сооружение.

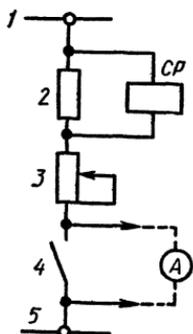


Рис. 8.7. Принципиальная схема прямого электрического дренажа:

1 — рельс; 2 — предохранитель, 3 — регулируемое сопротивление; 4 — рубильник, 5 — сооружение (трубопровод, кабель и т. п.); CP — сигнальное реле; A — амперметр для контроля тока

Поляризованный дренаж отличается от прямого электродренажа односторонней проводимостью и применяется в тех случаях когда потенциал сооружения  $E_c$  по отношению к потенциалам рельсов  $E_p$  и земли  $E_b$  положительный или знакопеременный (т. е. направление блуждающих токов меняется) и одновременно разность потенциалов «сооружение—рельсы»  $\Delta E_{cp}$  превышает разность потенциалов «сооружение—земля»  $\Delta E_{cb}$ . Вследствие своей односторонней проводимости поляризованный дренаж препятствует обратному прохождению тока из рельсов в защищаемое сооружение при превышении потенциала рельсов по отношению к потенциалу сооружения.

Односторонней проводимости поляризованного дренажа достигают применением релейно-контакторной аппаратуры, полупроводниковых диодов или их комбинаций (рис. 8.8).

Относительно высокое прямое сопротивление полупроводниковых диодов снижает чувствительность элект-

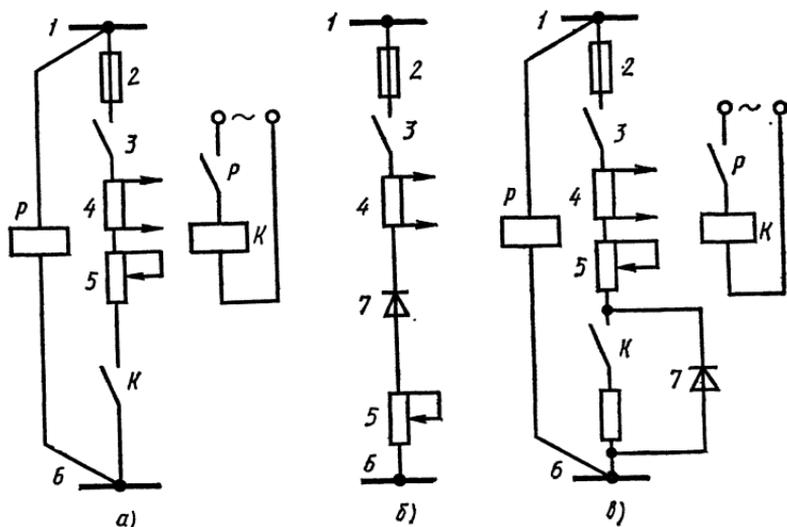


Рис. 8.8. Принципиальные схемы поляризованного электрического дренажа:

*a* — с применением релейно-контакторной аппаратуры; *б* — с применением диодов; *в* — с применением релейно-контакторной аппаратуры и диодов; 1 — рельс; 2 — предохранитель; 3 — рубильник; 4 — шунт; 5 — регулируемое сопротивление; 6 — сооружение; 7 — диод; P — поляризованное реле; K — контактор

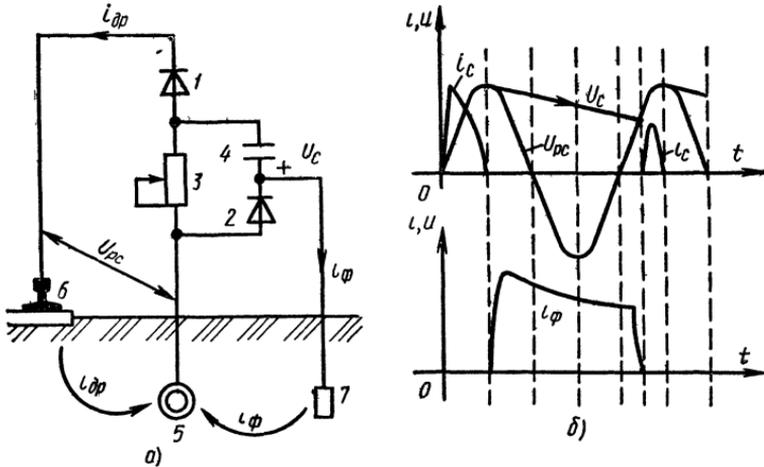


Рис. 8.9. Устройство для защиты сооружений в зоне влияния переменных блуждающих токов (а) и кривые напряжений и токов (б): 1, 2 — диоды, 3 — регулируемое сопротивление, 4 — емкость, 5 — защищаемое сооружение, 6 — рельс, 7 — вспомогательный электрод,  $U_{рс}$  — разность потенциалов «рельс — сооружение»;  $U_c$  — напряжение на емкости,  $i_{др}$  — дренажный ток,  $i_{ф}$  — ток разряда емкости

родренажа. Повышение чувствительности может быть получено в схемах с применением поляризованных реле и полупроводниковых диодов (рис. 8.8, в)

При небольшом значении разности потенциалов между сооружением и рельсами, когда диод обладает высоким прямым сопротивлением, включается поляризованное реле  $P$ . В дренажной цепи замыкаются контакты контактора  $K$ . При увеличении разности потенциалов между сооружением и рельсами прямое сопротивление диода уменьшается, и основной ток дренажа проходит через диод. Недостаток схемы заключен в наличии движущихся частей и контактов.

Для защиты сооружений, расположенных в зоне влияния переменных блуждающих токов, может быть рекомендовано устройство, не содержащее релейно-контакторных элементов. Устройство представляет собой обычное дренажное устройство, усовершенствованное таким образом, что с помощью дополнительно включенных диода, емкости и токоотвода защищаемый объект поляризуется постоянно, даже при положительных потенциалах рельсов (рис. 8.9). Устройство позволяет осуществить электри-

ческую защиту подземного сооружения за счет накопления энергии блуждающих токов с помощью емкости, включенной на напряжение утечки «рельс—сооружение» при отрицательных потенциалах рельсов и разряда емкости на защищаемое сооружение (форсирование защитного тока) при положительных потенциалах рельсов.

Установки поляризованной электродренажной защиты по номинальным выходным параметрам должны соответствовать данным табл. 8.15. Технические характеристики некоторых поляризованных дренажных устройств приведены в табл. 8.16.

В случае, когда уровень отрицательного потенциала источника блуждающих токов недостаточен для обеспечения потенциала на защищаемом сооружении в пределах нормированного, допускается применение усиленных дренажей.

Усиленный электродренаж используют при положительном или знакопеременном по отношению к земле потенциале сооружения (что обусловлено действием нескольких источников блуждающих токов), а также в случае, если применение усиленного дренажа экономически выгоднее, чем увеличение площади сечения дренажного кабеля.

Усиленный дренаж (рис. 8.10) — это комбинация вентильной электродренажной установки и станции катодной защиты. Ее назначение — создание защитного отрицательного потенциала на сооружении в момент, когда участок рельсового пути приобретает потенциал более положительный, чем потенциал близко расположенного сооружения. Усиленные дренажи имеют следующие преимущества по сравнению с другими видами дренажа: более широкая регулировка защитного потенциала, возможность снижения сечения дренажного кабеля. К достоинствам усиленных дренажей можно отнести и меньшее

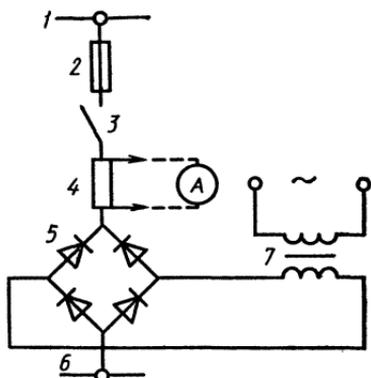


Рис. 8.10. Принципиальная схема усиленного электрического дренажа:

1 — рельсы, 2 — предохранитель; 3 — рубильник, 4 — шунт, 5 — выпрямитель 6 — сооружение; 7 — трансформатор, А — амперметр

Таблица 8.15

Номинальные выходные параметры поляризованных дренажных установок

Сила тока, А	Изменение дренажного сопротивления, Ом	Дренажное сопротивление Ом	Сила тока, А	Изменение дренажного сопротивления, Ом	Дренажное сопротивление, Ом
50	0,060	0,60	200	0,025	0,25
60	0,050	0,50	250	0,020	0,20
80	0,045	0,45	300	0,019	0,19
100	0,040	0,40	500	0,018	0,18
160	0,030	0,30	800	0,012	0,125

Таблица 8.16

Технические характеристики поляризованных электрических дренажей

Тип дренажного устройства	Принцип работы	Чувствительность по напряжению, В	Сила допустимого тока, А	Обратное напряжение, В
ПЭД-4L	Электромагнитный	0,65 .. 0,7	100	10
ПЭД-58	То же	0,4 .. 0,6	100	200
ПЭД-58М	»	0,7	100	180
РГД-ЦНИИ-58	»	0,2 .. 0,3	100	—
ПЭД-АКХ-54	»	0,02 .. 0,04	250	80
УПДУ-57	»	1,0	300	100
ПГД-200	Вентильный на полупроводниках	0,7	200	50
ПГД-100	То же	0,7	100	100
ПГД-60	»	0,7	60	150
ПЭД-АКХ-57У	Релейно-контакторный	0,02 ... 0,04	250	80
ПЭД-АКХ-Орггаз	Релейно-контакторный	0,02 ... 0,03	250	—
ДП-63	Комбинированный	0,7	300	—
ПДУ-60	То же	1,0	600	—
ПД-3а	То же, с кремниевыми диодами	0,6	500	—
ПД1-1	Комбинированный	0,5	300	—

Таблица 8.17

## Номинальные выходные параметры автоматических усиленных дренажных установок

Мощность, кВт	Сила выпрямленного тока, А	Выпрямленное напряжение, В	Мощность, кВт	Сила выпрямленного тока, А	Выпрямленное напряжение, В
0,6	50/100	12/6			
1,0	80/160	12/6	2,5	200/400	12/6
1,2	100/200	12/6	3,0	250/500	12/6
1,6	130/260	12/6	4,0	330/660	12/6
2,0	165/330	12/6	5,0	415/830	12/6

их влияние на соседние незащищенные сооружения по сравнению с влиянием при защите сооружений катодными станциями. Вместе с тем усиленный дренаж применяют сравнительно редко из-за того, что положительный потенциал дополнительного источника тока, подключенного к рельсам, мешает эффективности работы электрического дренажа.

В случае достаточной эффективности электродренажа работа дополнительного источника тока вызывает непроизводительные затраты электроэнергии, а применение рельсов в качестве анодного заземления увеличивает их износ.

В основном применяют автоматизированные установки усиленного дренажа. Такие установки должны удовлетворять требованиям табл. 8.17.

Установка автоматической усиленной дренажной защиты должна состоять из преобразователя (усиленного дренажа) неполяризуемого электрода сравнения длительного действия, датчика электрохимического потенциала, защитного заземления и соединительных кабелей. Технические характеристики некоторых типов таких установок приведены в табл. 8.18.

Выбор типа (прямого, поляризованного или усиленного) и места дренажа основан на синхронных измерениях разности потенциалов «сооружение—земля» и «сооружение—рельс» при экспериментально-опытных включениях электродренажных установок.

Таблица 8.18

Технические характеристики автоматических установок усиленного электрического дренажа

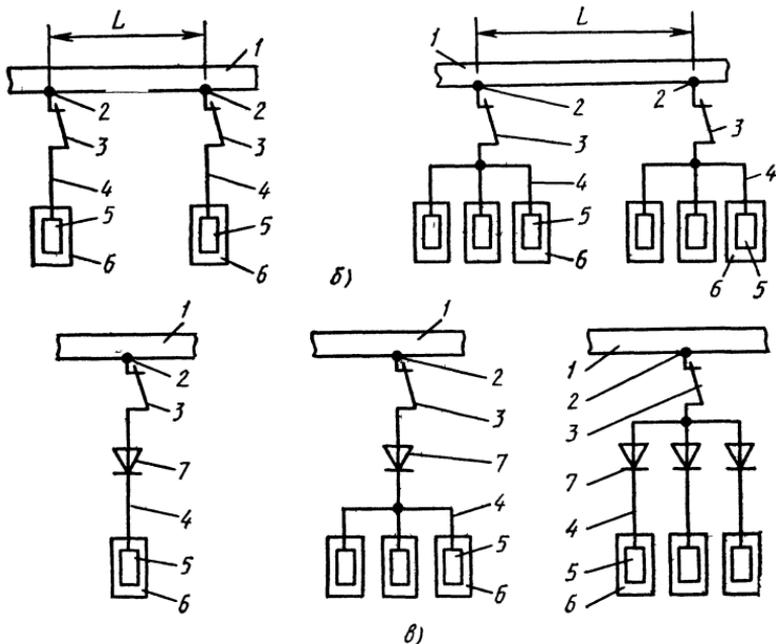
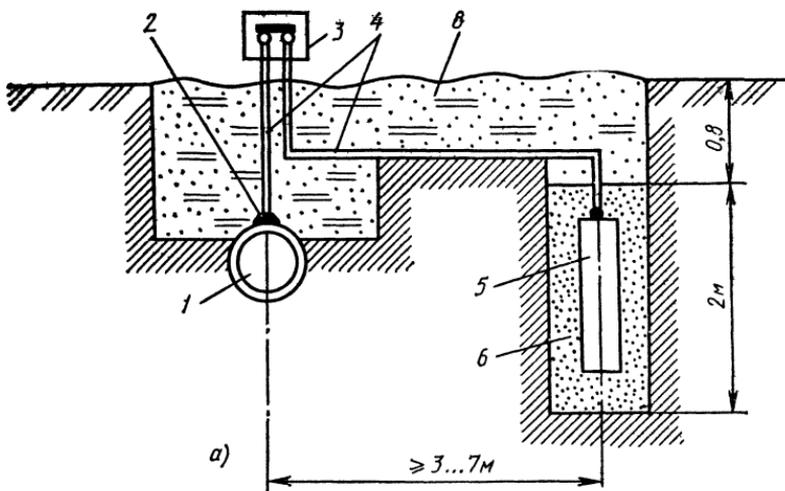
Тип	Номинальная мощность на стороне выпрямленного тока, кВт	Номинальное напряжение, В	Пределы регулирования напряжения на стороне выпрямленного тока, В	Номинальная сила выпрямленного тока, А
УД-АКХ ДУТ-АКХ	2 2	220 220	0 ... 6 ... 12 0 ... 6 ... 12	300...150 300...150
Тип	Пределы автоматически поддерживаемого защитного потенциала, В	Точность поддержания потенциала, мВ	Габариты, мм	Масса, кг
УД-АКХ ДУТ-АКХ	0,3 ... 1,5 0,3 ... 1,5	$\pm 50$ $\pm 25$	1000×660×400 1000×660×400	200 160

Устройства дренажной защиты подключают только к тем источникам блуждающих токов, которые оказывают влияние на защищаемые сооружения.

#### 8.4. Протекторная защита

Протекторную защиту осуществляют с помощью установки для защиты сооружения от коррозии катодной поляризацией путем присоединения к нему через изолированный проводник анодного протектора, имеющего более отрицательный электрохимический потенциал по отношению к окружающему грунту, чем защищаемое сооружение.

Протекторная защита — это разновидность катодной защиты, не требующая внешнего источника тока. Необходимый для осуществления защиты поляризационный ток создает крупный электрохимический элемент, в котором роль катода играет металл защищаемого сооружения, а роль анода — более электроотрицательный металл. Так как энергоотдача такого элемента невелика, то иногда при-



**Рис. 8.11. Установка протекторной защиты:**

*a* — схема одиночной протекторной установки; *б* — принципиальная схема защиты протяженных сооружений одиночными и групповыми протекторными установками; *в* — принципиальная схема подключения одиночного поляризованного протектора и групповых поляризованных протекторов с общим диодом и с отдельными диодами;

1 — защищаемое сооружение; 2 — контакт с сооружением; 3 — контрольно-измерительная колонка; 4 — изолированный провод; 5 — протектор; 6 — наполнитель (активатор); 7 — диод; 8 — насыпной грунт

ходится создавать не один, а несколько расположенных рядом подобных элементов (рис. 8.11).

Для изготовления протекторов используют сплавы на основе магния, цинка или алюминия — металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений выше железа, т. е. имеющих более электроотрицательный потенциал. Лучший эффект в почвенных условиях имеют магниевые сплавы. Наиболее распространенные протекторы, выпускаемые промышленностью для защиты под-

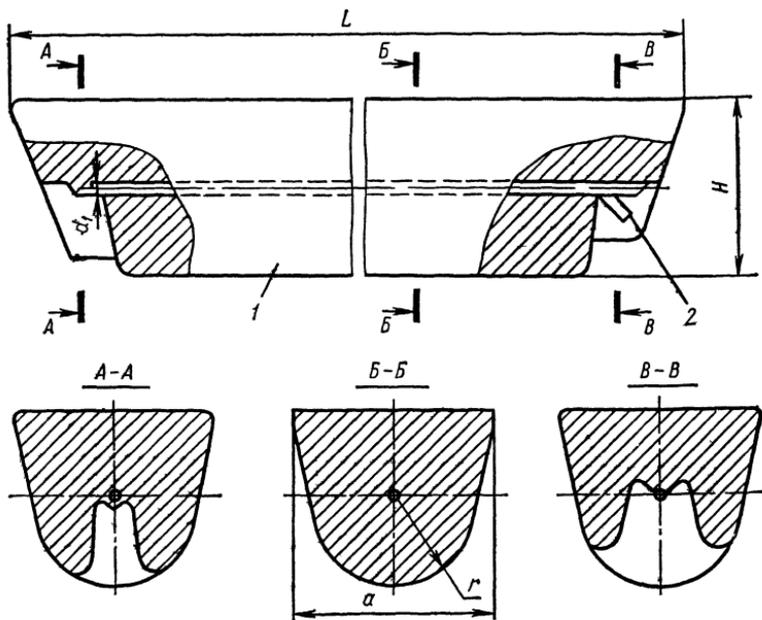


Рис. 8.12. Конструкция и технические данные магниевых анодов типа ПМ:

1 — магниевый анод; 2 — контактный сердечник

Тип протектора	Тип магниевого анода	Размеры мм					Масса, кг, не менее
		$L$	$H$	$a$	$r$	$d_1$	
ПМ5У	ПМ5	$500 \pm 10$	$75 \pm 5$	$100 \pm 5$	40	5	5
ПМ10У	ПМ10	$600 \pm 10$	$100 \pm 10$	$130 \pm 5$	50		10
ПМ20У	ПМ20	$610 \pm 10$	$155 \pm 10$	$175 \pm 5$	75		20

земных сооружений — ПМ5У, ПМ10У, ПМ20У, протекторы с анодами ПМ5, ПМ10, ПМ20 (рис. 8.12).

Аноды изготавливают из магниевого сплава марки МПУ и МПУ-вч (магний протекторный универсальный и магний протекторный высокой чистоты). Внутри анода помещен контактный стальной сердечник для подключения кабеля к протектору. При небольших токах для подключения к сердечнику обычно применяют провод с изоляцией, пригодной для подземных условий, с площадью сечения по меди 2,5 мм<sup>2</sup>.

Комплектные протекторы с активатором типов ПМ5У, ПМ10У, ПМ20У представляют собой магневые аноды, упакованные в хлопчатобумажные мешки вместе с порошкообразным активатором (рис. 8.13).

Активатор — смесь солей, в которую помещен анод с целью повышения эффективности протекторной установки. При наличии активатора снижается собственная коррозия, уменьшается анодная поляризуемость, снижается сопротивление растеканию тока с протектора, устраняются причины, способствующие образованию плотных слоев продуктов коррозии на по-

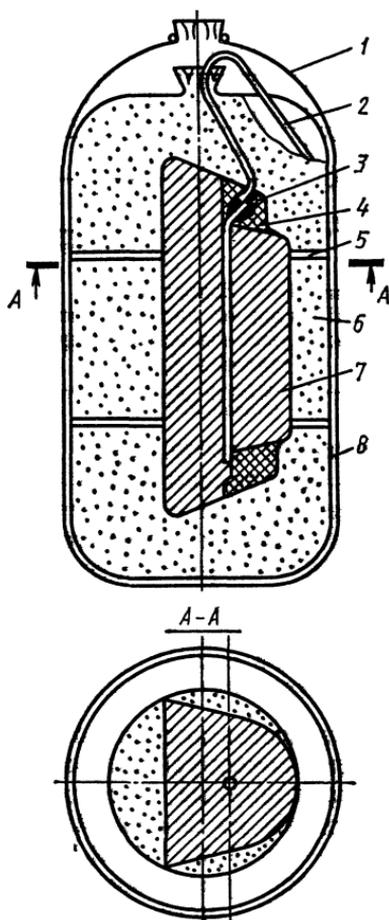


Рис. 8.13. Общий вид протектора с активатором:

1 — бумажный (хлопчатобумажный) мешок; 2 — изолированный проводник марки ПСРП; 3 — электроизоляционная лента; 4 — битумно-резиновая мастика; 5 — картонная (фанерная) шайба; 6 — активатор; 7 — магний анод; 8 — хлопчатобумажный мешок

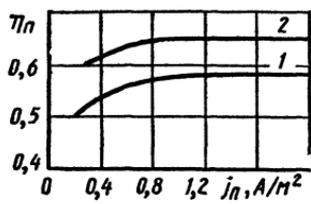


Рис. 8.14. Зависимость КПД ( $\eta_n$ ) от анодной плотности тока комплектных протекторов  $j_n$ :  
1 — из сплава МПУ; 2 — из сплава МПУ-вч

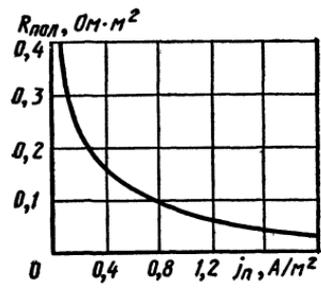


Рис. 8.15. Зависимость поляризационного сопротивления  $R_{пол}$  протектора от анодной плотности тока  $j_n$

верхности протектора. Активатор обеспечивает стабильный во времени ток в цепи «протектор—сооружение» и более высокое значение коэффициента полезного действия (срок службы протектора).

Наиболее распространен активатор, представляющий собой порошкообразную смесь следующего состава, %:

Сернокислый натрий гранулированный . . . . .	25
Сернокислый кальций . . . . .	25
Глина бентонитовая . . . . .	50

В качестве активатора для протекторов нельзя использовать коксовую мелочь.

Стационарные потенциалы комплектных протекторов с анодами из сплава МПУ и МПУ-вч соответственно равны  $-1,6$  В и  $-1,62$  В относительно медносульфатного электрода сравнения. Теоретическая токоотдача составляет 2332 А·ч/кг.

Коэффициент полезного действия и поляризационное сопротивление протекторов зависят от анодной плотности тока. Эти зависимости представлены на рис. 8.14 и 8.15.

Допускается поставка магниевых анодов ПМ5, ПМ10 и ПМ20 без активаторов при оформлении заказа.

Для защиты подземных сооружений могут быть применены магниевые аноды П1-69, П2-69, П3-69 и П4-69, выпускаемые для защиты от коррозии морских нефтепромыслов по ТУ 48-10-23—80 (табл. 8.19).

Протекторы этой серии выпускают без активатора. При использовании их для подземных сооружений следует

Таблица 8.19

Технические данные протекторов

Тип протектора	Диаметр, мм	Длина, мм	Масса, кг		Площадь рабочей поверхности, м <sup>2</sup>
			установки	сердечника	
П1-69	170	600	32,8	2,8	0,4
П2-69	170	1200	64,2	4,2	0,8
П3-69	100	600	12,8	2,8	0,23
П4-69	100	1200	24,2	4,2	0,46

предусматривать активатор, количество которого зависит от размеров протектора и диаметра скважины. Состав активатора указан выше.

Протяженные прутковые протекторы ПМП представляют собой биметаллический пруток с оболочкой из магниевого сплава и стальным оцинкованным контактным стержнем диаметром 4 мм, проходящим по центру прутка. Протекторы изготавливают длиной до 1000 м и поставляют смотанными на барабаны или в бухты. Форму сечения (круга, эллипса) протекторов ПМП определяет технология их изготовления.

Условия применения протекторной защиты в значительной мере зависят от внешних факторов, степени оголения металла защищаемого сооружения, наличия блуждающих токов и параметров, определяющих свойства грунта.

Таблица 8.20

Технические данные магниевых протекторов

Форма сечения	Площадь сечения, мм <sup>2</sup>	Размеры, мм			Масса протектора длиной 1 м, кг
		a	b	d	
Эллипс (a, b)	200	20	10	—	0,35
	450	30	15	—	0,78
Круг (d)	310	—	—	20	0,7
	700	—	—	30	1,3
	1250	—	—	40	2,7

Выбор протекторной защиты в каждом конкретном случае производят по результатам анализа коррозионной ситуации на основании технико-экономического сравнения с другими видами защиты.

Протекторную защиту, как самостоятельный вид электрохимической защиты, в основном применяют для защиты от почвенной коррозии. При защите от блуждающих токов протекторы устанавливают в анодных и знакопеременных зонах при незначительных средних потенциалах, когда блуждающий ток может быть скомпенсирован током протекторов и при этом обеспечен требуемый защитный потенциал. Причем в знакопеременных зонах применяют поляризованные установки, оборудованные вентильными устройствами.

Рекомендуется также применение протекторных установок в комплексе с катодной защитой на трубопроводах или кабелях для расширения зон катодной поляризации.

Протекторная защита — достаточно эффективный вид электрохимической защиты подземных сооружений, расположенных в грунтах с удельным сопротивлением не более 50 Ом·м, при следующих условиях:

блуждающие токи отсутствуют или невелики и вызывают анодные или знакопеременные смещения потенциалов подземных сооружений, средние значения которых не превышают 0,1 В;

плотность необходимого защитного тока, определенная расчетным или экспериментальным путем для сооружений, не превышает 10 мА/м<sup>2</sup> (в большинстве случаев эти условия выполнимы, когда для локальной защиты отдельных подземных сооружений расчетный защитный ток не превышает 1 А).

В зависимости от местных условий (состояния защитного покрытия на протяженном подземном сооружении, состава грунта, наличия блуждающих токов и т. п.) протяженность зоны для протекторной защиты может быть от 1 до 70 м.

Наилучший эффект достигается, когда защищаемое сооружение надежно электрически отсоединено от других заземленных конструкций и имеет хорошее изоляционное покрытие.

Например, наиболее эффективно протекторная защита работает в сочетании с изолирующими фланцевыми соединениями на трубопроводах и изолирующими муфтами

на кабелях, размещенными на наружной части вводов к потребителю и предназначенными для исключения металлических контактов трубопроводов и кабелей с плохо изолированными и заземленными конструкциями и сооружениями.

Протекторные установки следует применять для электрохимической защиты следующих подземных металлических сооружений:

резервуаров и газопроводов сжиженных газов, не имеющих контактов со смежными протяженными металлическими коммуникациями;

отдельных участков внутриквартальных газопроводов природного газа или вводов газопроводов к потребителям, которые не обеспечены защитными потенциалами по ГОСТ 9.015—74 от катодных преобразователей, предназначенных для защиты городских магистральных или распределительных сетей;

отдельных участков водопроводов, выполненных из стальных труб (стальные вставки);

участков стальных трубопроводов, электрически отсеченных от общей сети изолирующими фланцевыми соединениями и изолирующими вставками;

городских кабелей связи (в том числе радиофикации, лифтовой и пожарной сигнализации), электрических силовых кабелей, имеющих металлические оболочки без защитных покровов шлангового типа;

стальных футляров для прокладки коммуникаций, подземных и заглубленных резервуаров и емкостей, днищ резервуаров, стальных опор и других сосредоточенных сооружений.

Методы электрохимической защиты подземных сооружений от почвенной коррозии и используемые протекторы классифицированы в зависимости от коррозионной активности грунта (таб. 8.21).

Протекторы с активатором размещают в скважинах или шурфах в грунтах с удельным электрическим сопротивлением не более 50 Ом·м. Допускается устанавливать протекторные аноды без активатора в грунтах с удельным сопротивлением не более 10 Ом·м.

Эффективность протекторной защиты значительно снижается с увеличением удельного сопротивления грунта. Удельное сопротивление и его стабильность зависят от

Таблица 8.21

Методы электрохимической защиты подземных стальных сооружений от почвенной коррозии

Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Коррозионная активность грунта	Методы электрохимической защиты
1000 ... 250	Низкая	Катодная поляризация лишь на магистральных трубопроводах и отводах от них. Катодная защита
250 ... 100	»	То же
100 ... 50	Средняя	»
50 ... 20	»	Катодная защита. Магниево-цинковые протекторы массой 5 кг
20 ... 10	Повышенная	Катодная защита. Магниево-цинковые протекторы массой 10 кг
10 ... 5	<b>Высокая</b>	Катодная защита. Магниево-цинковые протекторы массой 10 ... 20 кг (при $pH \leq 4$ магниево-цинковые протекторы не применяют)
До 5	Весьма высокая	Катодная защита. Магниево-цинковые протекторы массой 20 кг (при $pH \leq 4$ магниево-цинковые протекторы не применяют)

глубины установки протектора, поэтому протекторы желательно устанавливать по возможности глубже как в вертикальном, так и горизонтальном положениях. При глубине укладки более 1,5 м разница между сопротивлениями растеканию горизонтально и вертикально размещенных протекторов составляет всего 1 ... 2 % [1].

На сопротивление растеканию протектора при прочих равных условиях влияет его форма и размеры. Наименьшее сопротивление растеканию при неизменной массе протектора будет у удлиненных протекторов. В целях более эффективного использования протекторных анодов рекомендуют увеличивать высоту столба активатора и выполнять соотношение  $l_{ак}/l_{ан} > 3$ , где  $l_{ак}$  — высота столба активатора,  $l_{ан}$  — длина анода.

Устанавливают протекторы в стороне от защищаемого сооружения. Допускается устанавливать протекторы под трубопроводами, если это вынужденное решение.

Расстояние от протектора до защищаемого сооружения принимают в пределах от 5 до 10 м, так как более близкое размещение протекторов может привести к повреждению изоляционного покрытия солями растворяющегося протектора.

Протекторы, применяемые для защиты протяженных и разветвленных сооружений, как правило, объединяют в группы и подсоединение протекторов к защищаемому сооружению производят через контактные устройства (см. рис. 8.11). Расстояние между протекторами в группе от 3 до 6 м в зависимости от типа и количества протекторов, условий их установки при оптимальном коэффициенте взаимозранирования.

Поляризованные протекторные системы представляют собой обычные системы протекторов, подключаемые к защищаемому сооружению с помощью полупроводниковых диодов, пропускающих ток только в направлении от сооружения к протектору.

Одиночные протекторы подключают к защищаемому сооружению через германиевые диоды со средним значением выпрямленного тока 0,3 А, групповые — через сплавные германиевые диоды со средним значением выпрямленного тока 3 ... 10 А. Наиболее пригодны для этих целей диоды серии Д7 и особенно серии Д7Д (рис. 8.16). Распространенными также являются кремниевые диоды с порогом открывания 0,7 В и выше (в отличие от 0,3 ... 0,5 В у германиевых типа Д7). Разработан следующий метод снижения значения порогового напряжения поляризованной протекторной установки. К протекторному вентилю подключают высокоомный источник напряжения, состоящий из соединенных последовательно источника тока (электрохимического элемента напряжением 1,5 В)  $G1$  и сопротивления  $R1$  (рис. 8.17). При токе протектора  $J_{pt} = J_{pe} = 150 \dots 180$  мА ток цепи смещения  $J_{pc} = 0,05$  мА. Элементы схемы подобраны таким образом, чтобы величина смещения разности потенциалов на диоде Д1 составляла 0,5 В. Диод открывается при разности потенциалов «протектор—сооружение» 0,25 ... 0,3 В. Прямое сопротивление устройства в отличие от диодов серии Д7 в 3 раза меньше — около 10 Ом (рис. 8.18). Снижение напряжения источника тока с 1,5 до 0,7 В влечет за собой снижение смещения порога открывания с 0,5

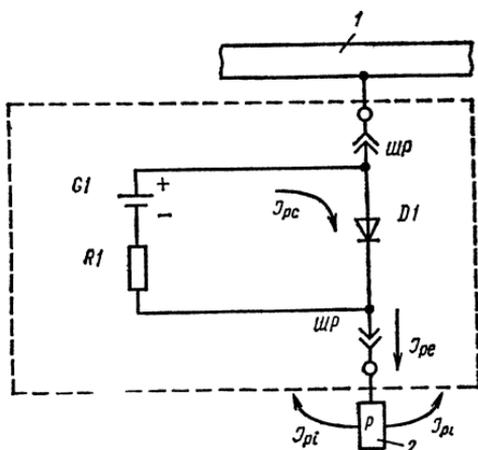
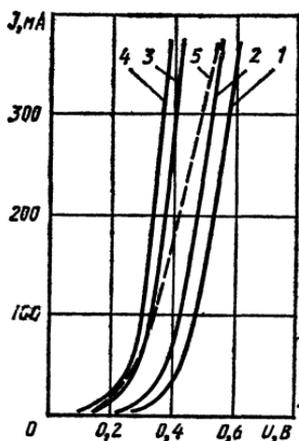


Рис. 8.16. Вольт-амперные характеристики вентилей на диодах типа Д7Ж:

1 — одиночное; 2 — спаренное; 3 — строенное; 4 — ушестеренное параллельное включение; 5 — на триоде ГТ403Б в диодном включении

Рис. 8.17. Схема протекторного вентиляльного устройства со смещенным порогом открывания (0,3 В):

1 — защищаемое сооружение; 2 — протектор

до 0,4 В, т. е. на 20 %, что не скажется существенно на работе устройства. Электрохимический элемент типа «373» работает в таком устройстве без замены около года. В зимнее время года ниже  $-20^{\circ}\text{C}$  электрохимические элементы с целью предохранения от замерзания снимают. Это допустимо, так как с понижением температуры грунта повышается и его удельное сопротивление, что в свою очередь снизит отрицательное влияние на подземные сооружения как почвенной коррозии, так и коррозии от блуждающих токов.

В приведенной схеме можно использовать источник тока смещения на биполярном триоде (рис. 8.19).

В этом случае сопротивление источника не зависит от величины напряжения смещения, что дает возможность выбора рабочей точки диода без увеличения напряжения источника тока, т. е. электрохимических элементов. Регулируемый источник тока выполнен по классической схеме. Делитель  $R1R2$  задает необходимый токовый режим в цепи базы эмиттерного повторителя. Выходное на-

пряжение отличается от напряжения источника тока на величину падения напряжения в цепи база — эмиттер триода  $T1$ , т. е. в данном случае на 0,6 ... 0,8 В. С помощью подстроечного резистора  $R2$  можно регулировать напряжение смещения на диоде в пределах 0 ... 0,4 В. При этом внутреннее сопротивление источника смещения практически постоянно и определяется величиной сопротивления нагрузочного резистора  $R3 = 30$  кОм. Величина этого сопротивления определяет также и граничное значение максимально возможного обратного тока через устройство. Так, при падении на устройстве 100 В обратного напряжения ток через источник смещения не превысит 3 мА. В обычных условиях эксплуатации, когда обратные напряжения могут превышать по абсолютной величине напряжение протектора в 2 ... 3 раза, обратный ток устройства составляет не более 0,5 мА. Порог открывания данного вентильного устройства составляет 0,25 В, прямое сопротивление 10 Ом. Ток, потребляемый от элемента, составляет не более 150 мкА.

В знакопеременных зонах возникает необходимость в ограничении влияния анодного и катодного токов, натекающих и стекающих с сооружения. Для стабилизации

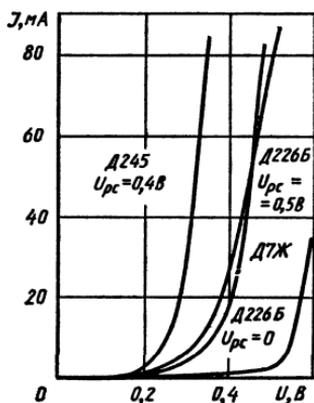


Рис. 8.18. Смещенные вольт-амперные характеристики протекторных вентиляей

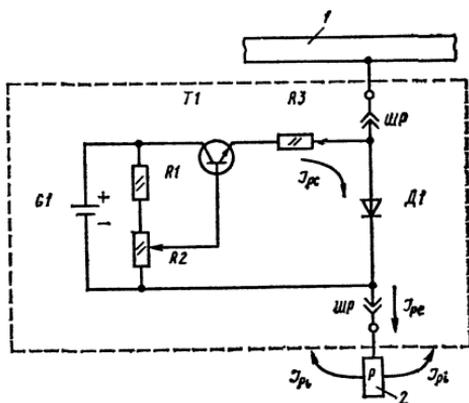
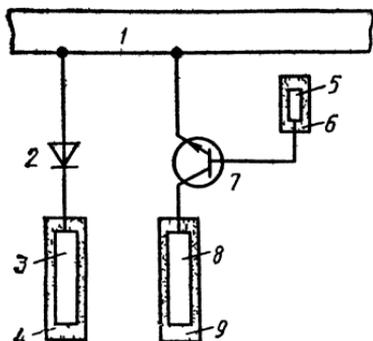


Рис. 8.19. Схема протекторного вентильного устройства с регулируемым порогом открывания:

1 — защищаемое сооружение; 2 — протектор



**Рис. 8.20. Сдвоенная поляризованная протекторная установка на диоде и транзисторе:**

1 — защищаемое сооружение, 2 — диод 3 — протектор (эффективный анод) 4 — наполнитель протектора, 5 — вспомогательный электрод 6 — наполнитель вспомогательного электрода, 7 — транзистор 8 — эффективный катод, 9 — наполнитель эффективного катода

потенциалов в этих условиях перспективно применение сдвоенных протекторных систем эффективного анода (протектора из металла, имеющего более отрицательный электродный потенциал, чем металл сооружения), подключаемого к сооружению через диод, и эффективного катода, потенциал которого имеет более положительное значение, чем металл сооружения, подключаемого к сооружению через транзистор обратной проводимости (рис. 8.20).

Эффективный катод системы ограничивает отрицательный потенциал сооружения от глубокой поляризации блуждающими токами в период катодного импульса. Ограничение осуществляет управляющий электрод из определенного сплава, установленный в активатор и включенный в базу транзистора. Такой электрод имеет постоянный потенциал относительно окружающей грунта.

При потенциале сооружения более отрицательном, чем потенциал управляющего электрода, транзистор открывается под действием положительного напряжения на базе, и сооружение анодно поляризуется от эффективного катода. Происходит торможение катодной поляризации защищаемого сооружения, т. е. снижение избыточного потенциала сооружения до уровня потенциала управляющего электрода. Эффективный анод при этом отключен от сооружения диодом, и его включение происходит лишь в момент, когда потенциал сооружения станет более положительным, чем потенциал эффективного анода.

При блуждающих токах промышленной частоты поляризованный протектор представляет собой локальный выпрямитель. В анодный полупериод ток беспрепятственно стекает с протектора в почву, а в катодный полупериод

вентиль закрывается, и подземное сооружение поляризуется катодно. Таким образом, в системе «протектор—сооружение» непрерывно действует постоянная составляющая переменного тока, которая и обеспечивает автоматическую катодную защиту подземного сооружения в зоне действия переменного блуждающего тока. Необходимо создать полупроводниковый протекторный вентиль для поляризованных защитных протекторных устройств. Основными параметрами такого вентиля должны быть:  $J_0$  (средний выпрямленный ток)  $\geq 200 \dots 300$  мА,  $U_0$  (прямое падение напряжения)  $\leq 0,1 \dots 0,2$  В.

Существует потребность и в разработке схем автоматических стабилизаторов поляризационного потенциала с применением усилителей постоянного тока, повышающих возможности управления протекторными установками.

При групповой установке протекторов их общее количество

$$N_{\text{гр}} = \frac{J_{\text{защ}}}{\eta_{\text{э ср}} J_{\text{п}}},$$

где  $J_{\text{п}}$  — сила тока в цепи протектора;  $J_{\text{защ}}$  — сила тока защиты;  $\eta_{\text{э ср}}$  — средний коэффициент экранирования.

Для протекторов типа ПМ при установке их в группах по 3 ... 5 протекторов при расстоянии между ними 4 ... 5 м в предварительных расчетах можно принять  $\eta_{\text{э ср}} = 0,85$ .

После размещения протекторных групп и протекторов в группах на плане подземных сооружений уточняется сила тока каждой протекторной группы:

$$J_{\text{гп}} = N_{\text{гр}} J_{\text{п}} \eta_{\text{э}},$$

где  $\eta_{\text{э}}$  — коэффициент экранирования, который находят по диаграммам (рис. 8.21; 8.22).

Следует иметь в виду, что при установке в группе более трех протекторов с одним контактным устройством большое значение имеет сопротивление соединительных проводников, в том числе контактных соединений. Величину сопротивления каждого механического контакта (зажима, скрутки) в цепи протектор—сооружение можно принять равной 0,05 Ом.

Эффективность действия протекторной защиты определяют сравнением результатов измерений электрических

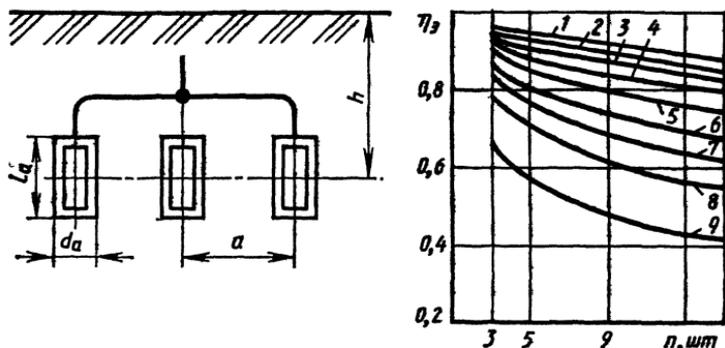


Рис. 8.21. Зависимость коэффициента экранирования  $\eta_{\text{э}}$  протекторов ПМ5У от количества  $n$  их в группе и значения  $a/l_a$ : 1—16; 2—12; 3—10; 4—8; 5—6; 6—4; 7—3; 8—2; 9—1

параметров установки и контрольных измерений потенциалов в пределах зоны защиты с расчетными проектными параметрами в период пусконаладочных работ. Силу тока протекторной установки определяют измерением падения напряжения на последовательно включенном в цепь «сооружение—протекторная группа» резистором сопротивлением 0,5 Ом с разбросом параметров 0,5 ... 1 %. Силу тока определяют делением падения напряжения на сопротивление. Оценку силы тока в цепи допускаются произ-

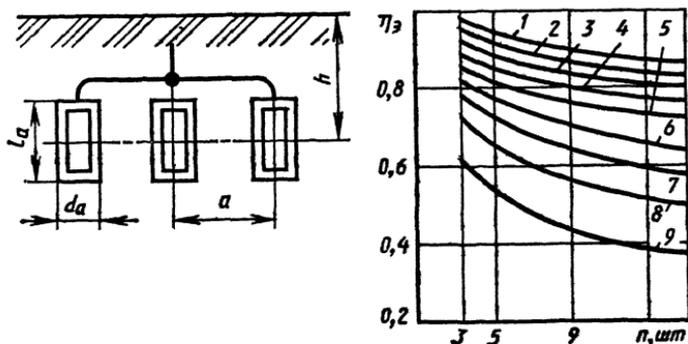


Рис. 8.22. Зависимость коэффициента экранирования ( $\eta_{\text{э}}$ ) протекторов ПМ10У, ПМ20У от количества ( $n$ ) их в группе и соотношения  $a/l_a$ : 1 —  $a/l_a = 16$ ; 2 —  $a/l_a = 12$ ; 3 —  $a/l_a = 10$ ; 4 —  $a/l_a = 8$ ; 5 —  $a/l_a = 6$ ; 6 —  $a/l_a = 4$ ; 7 —  $a/l_a = 3$ ; 8 —  $a/l_a = 2$ ; 9 —  $a/l_a = 1$

водить прибором типа М231 на пределе «1А». Если величина потенциала протектора по отношению к земле по медносульфатному электроду сравнения более (по абсолютной величине)  $-1,2$  В, то протектор считается исправным. При потенциале менее  $-0,75$  В (по абсолютной величине) протектор считается неисправным.

Работа протекторной установки удовлетворительна, когда сдвиг потенциала в катодную сторону на подземном сооружении при ее работе будет на  $0,2$  В и более, а сила тока равна или близка к расчетной.

### 8.5. Катодная защита внешним током

Катодная поляризация при защите происходит с помощью наложенного тока от внешнего источника энергии, обычно выпрямителя, который преобразует переменный ток промышленной частоты в постоянный (рис. 8.23). Отрицательный полюс источника подключают к защищаемому сооружению, которое выполняет роль катода. Анод электрической цепи — специальное анодное заземление, подключаемое к положительному полюсу источника. Ток, проходящий от анодного заземлителя к защищаемому сооружению, создает в земле электрическое поле, обуславливающее уменьшение потенциала сооружения, что в конечном счете приводит к прекращению в нем анодных коррозионных процессов.

В простейшем случае получается трехэлектродная система. На рис. 8.24 изображена коррозионная диаграмма такой системы при полной поляризации, когда омическим сопротивлением из-за высокой электропроводности почвенного электролита можно пренебречь. Для прекращения работы коррозионного элемента  $E_{ок} - E_{оа}$  необходимо, чтобы катод был поляризован до точки *б*, соответствующей первоначальному уровню потенциала анода  $E_{оа}$ , т. е.  $E_{оа} = E_{ок}$ . Это достигается подключением к двухэлектродной системе  $E_{ок} - E_{оа}$  дополнительного электрода  $E_{оа доп}$ , поляризация которого изображается прямой *1*. При этом общий потенциал полученной трехэлектродной системы становится равным первоначальному потенциалу анодного участка (при разомкнутой цепи коррозионной пары).

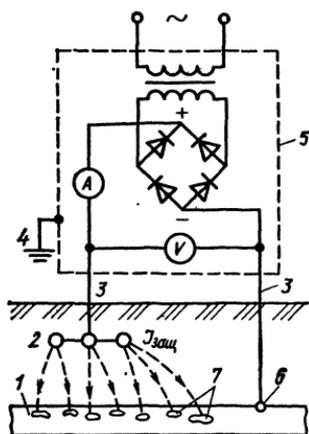


Рис. 8.23. Принципиально-конструктивная схема катодной защиты: 1 — сооружение; 2 — анодное заземление; 3 — соединительная линия постоянного тока; 4 — защитное заземление; 5 — источник постоянного (выпрямленного тока); 6 — катодный вывод; 7 — повреждения изоляции;  $J_{защ}$  — ток катодной защиты

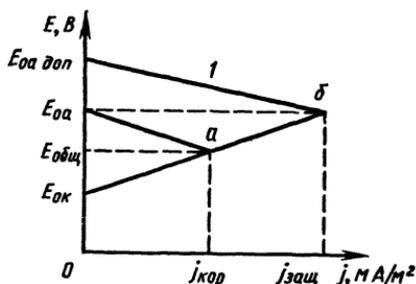


Рис. 8.24. Коррозионная диаграмма для случая полной поляризации

Защита с помощью катодных станций по принципу действия одинакова с протекторной защитой, но более эффективная и применяется для ликвидации анодных зон протяженных сооружений.

Катодную защиту внешним током применяют, как правило, для предохранения подземных сооружений от почвенной коррозии, а от коррозии блуждающими токами — лишь в тех случаях, когда применение устройства электрического дренажа нецелесообразно по технико-экономическим соображениям.

Сооружение значительной протяженности не может быть защищено с помощью одиночной катодной установки (рис. 8.25). В таких случаях используют несколько установок, учитывая при этом их взаимное влияние из-за повышения разности потенциалов «сооружение—земля». При этом возможно расширение защитной зоны каждой установки.

На заводах и предприятиях необходимо, как правило, осуществлять совместную электрозащиту подземных металлических сооружений от почвенной коррозии и коррозии блуждающими токами при помощи установок катодной защиты.

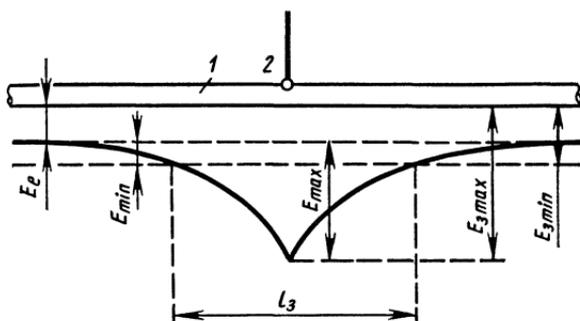


Рис. 8.25. Распределение защитных потенциалов вдоль протяженного сооружения:

1 — сооружение; 2 — точка дренажа;  $E_e$  — естественный (стационарный) потенциал;  $E_{max}$ ,  $E_{min}$  — соответственно максимальный и минимальный наложенные потенциалы;  $E_{3max}$ ,  $E_{3min}$  — соответственно максимальный и минимальный защитные потенциалы,  $l_3$  — протяженность защитной зоны

**Катодные станции** (преобразователи) имеют плавную или ступенчатую регулировку выпрямляемого напряжения.

Катодные станции работают от промышленной сети переменного тока напряжением 220/127/110 В. Они оснащены понижающим трансформатором или автотрансформатором, выпрямительным устройством (германиевым, кремниевым, селеновым) и устройством регулировки выходных напряжения и тока. Технические характеристики катодных станций приведены в табл. 8.22.

Автоматические катодные станции (табл. 8.23) снабжены специальными блоками, обеспечивающими автоматическое регулирование электрических параметров защиты (мощности, тока или напряжения). Автоматическое регулирование позволяет ограничивать и поддерживать в заданных пределах разность потенциалов между подземным металлическим сооружением и землей.

Для обычных (неавтоматических) катодных станций с максимальной силой защитного тока не более 50 А выпускают приставку-блок автоматизации катодных станций (БАКС-50), включаемую в цепь катодной защиты последовательно с катодной станцией.

К автоматическим катодным станциям относят и преобразователи типа ПАСК.

Таблица 8.22

Технические характеристики катодных станций

Тип станции	Номинальная выходная мощность, кВт	Номинальное выходное напряжение, В	Номинальная сила выходного тока, А	Масса, кг
КСГ (КСК)-500	0,5	10—50	10	31
КСГ (КСК)-1200	1,2	10—60	20	68
КС-400М	0,4	10—40	10	34
КСС-150	0,15	24/12	6/12	33
КСС-300	0,3	24/12	12/50	38
КСС-600	0,6	24/12	25/50	72
КСС-1200	1,2	24/12	50/100	92
ТСКЗ-1500	1,5	60/30	25/50	110
ТСКЗ-3	3,0	60/30	50/100	110
ТСКЗ-6	6,0	120/60	50/100	150
СКЗТ-1500	1,5	60/30	25/50	110
СКЗТ-3000	3,0	60/30	50/100	150

Преобразователи ПАСК-М и ПСК-М представляют собой регуляторы напряжения на тиристорах (табл. 8.24). Система автоматического регулирования поддерживает постоянным заданный защитный потенциал при изменении защитного потенциала подземного металлического сооружения.

Таблица 8.23

Технические характеристики автоматических катодных станций

Тип станции	Номинальная мощность, кВт	Номинальное напряжение, В	Номинальная сила тока, А	Защитный потенциал, В	Входное сопротивление, МОм	Масса, кг
СКСТ-0,6	0,6	48/24	12,5/25	0,9 ... 2,5	0,02	100
СКСТ-1,2	1,2	48/24	25/50	0,9 ... 2,5	0,02	110
СКСТ-2,0	2,0	96/48	21/42	0,9 ... 2,5	0,02	120
СКСТ-3,0	3,0	96/48	31/62	0,9 ... 2,5	0,02	180
СКСТ-5,0	5,0	96/48	52/104	0,9 ... 2,5	0,02	200
ПАК-2-208/24	5,0	24	208	—	—	220
АКС-АКХ	3,5	50/100	70/35	0,3 ... 1,5	—	100
БАКС-50У1	—	6—60	52	0,3 ... 3,0	5,0	5

Таблица 8.24

## Технические характеристики преобразователей ПАСК-М и ПСК-М

Тип преобразователя	Номи- нальная мощ- ность, кВт	Номи- нальное выпрям- ленное напря- жение, В	Номиналь- ная сила выпрямлен- ного тока, А	КПД, %, не ме- нее
ПАСК-М-0,6-48/24 У1	0,6	48/24	12,5/25	63
ПАСК-М-1,2-48/24 У1	1,2	48/24	25/50	63
ПАСК-М-2,0-96/48 У1	2,0	96/48	21/42	65
ПАСК-М-3,0-96/48 У1	3,0	96/48	31/62	67
ПАСК-М-5,0-96/48 У1	5,0	96/48	52/104	68
ПСК-М-0,3-24/12 У1	0,3	24/12	12,5/25	60
ПСК-М-0,6-48/24 У1	0,6	48/24	12,5/25	63
ПСК-М-1,2-48/24 У1	1,2	48/24	25/50	63
ПСК-М-2,0-96/48 У1	2,0	96/48	21/42	65
ПСК-М-3,0-96/48 У1	3,0	96/48	31/62	67
ПСК-М-5,0-96/48 У1	5,0	96/48	52/104	68

Преобразователи ПАСК-М предназначены для обеспечения катодной защиты подземных металлических сооружений в зонах знакопеременных потенциалов и работают в режиме автоматического поддержания защитного потенциала и ручного регулирования выходного напряжения.

Преобразователи ПСК-М применяют в зонах устойчивых потенциалов и работают они только в режиме ручного регулирования выходного напряжения.

### 8.6. Анодные заземления

Анодные заземления должны быть выполнены с преимущественным использованием малорастворимых материалов: железокремниевых сплавов (ферросилицидов) марки С-15, ЗЖК, АКО, а также графитопласта (АТМ-1), искусственного графита МГ, пропитанного резольной фенолформальдегидной смолой, углерадита и др. Широкое распространение на практике находят заземлители из черных металлов (старые балки, стальные и чугунные трубы, изношенные рельсы, уголки или прутки).

По конструктивному исполнению анодные заземления могут быть протяженными и сосредоточенными. Обычно применяют сосредоточенные комбинированные анодные заземления, выполненные из вертикальных электродов, горизонтально соединенных полосой. В ряде случаев, когда удельное сопротивление нижних слоев земли значительно меньше, чем верхних, возможно эффективное применение глубинных анодных заземлений (на глубине 15 ... 50 м и более). Кроме минимальных требований в отношении площади (что очень важно в стесненных условиях городов и промышленных площадок) такие заземлители отводят анодные и блуждающие токи в глубокие пласты земли и тем самым обеспечивают уменьшение влияния токов катодной защиты на соседние подземные сооружения.

Основной качественный показатель заземлителей — стабильность сопротивления растеканию. Сопротивление растеканию одиночных электродов — заземлителей при вертикальной и горизонтальной их установке, а также протяженного горизонтального заземлителя можно определить по формулам, приведенным выше для одиночных протекторных установок.

Расчетные данные комбинированных заземлителей наиболее простых конструкций из уголковой и полосовой стали приведены в табл. 8.25.

Разработаны таблицы технико-экономических показателей распространенных анодных заземлителей [2] из унифицированных электродов (например, ЗЖК-12-1). Оптимальные значения этих показателей характеризуются минимальными суммарными затратами, отнесенными к одному году эксплуатации.

Полезная энергия для защиты в среднем составляет 1 ... 5 % от общего расхода электроэнергии на катодную защиту. Потери электроэнергии только в дренажной линии в среднем составляют 10 ... 50 % от общего расхода энергии на защиту [4]. Поэтому с целью сокращения потерь следует стремиться к уменьшению сопротивления дренажной линии за счет увеличения ее сечения. Однако это приводит к увеличению капитальных затрат на кабели и провода. Поэтому сечение дренажной линии должно выбираться с учетом минимума приведенных затрат (табл. 8.26).

Таблица 8.25

**Расчетные данные заземлителей с вертикальными и горизонтальными электродами из уголковой стали 80×80×8 мм**

Число вертикальных электродов ( $l = 3$ м)	Длина горизонтальной соединительной полосы, м	Общая масса заземлителей, кг	Сопротивление растеканию заземлителей, Ом, при удельном сопротивлении грунта, Ом·м				
			20	40	60	80	100
1	2	3	4	5	6	7	8
2	5	107	1,60	3,20	4,80	6,40	8,0
3	10	184	1,00	2,00	3,00	4,00	5,0
4	15	261	0,80	1,60	2,40	3,20	4,0
5	20	338	0,64	1,28	1,92	2,56	3,2
7	30	492	0,48	0,96	1,44	1,92	2,4
9	40	645	0,38	0,76	1,14	1,52	1,9
11	50	802	0,32	0,64	0,96	1,28	1,6
13	60	957	0,28	0,56	0,84	1,12	1,4
15	70	1110	0,26	0,48	0,72	0,96	1,29

Анодные заземления рекомендуется размещать на участках с минимальным удельным сопротивлением грунта: на пониженных участках рельефа местности; в поймах рек, на заболоченных участках; на участках с высоким уровнем грунтовых вод; на территории парков и садов, скверов и огородов; на газонах внутри кварталов и бульваров; на площадях, стадионах, спортплощадках. В целях

Таблица 8.26

**Зависимость сечения дренажного кабеля длиной 100 м от силы защитного тока (оптимальный вариант) [4]**

$I$ , А	Сечение кабеля, мм <sup>2</sup>	$R_{\text{каб}}$ , Ом	Плотность тока, А/мм <sup>2</sup>	Потеря напряжения $\Delta U$ , В
10	3×6	0,1722	0,555	1,722
15	3×10	0,1033	0,5	1,55
20	3×16	0,0646	0,416	1,29
25	3×16	0,0646	0,520	1,615
30	3×16	0,0646	0,625	1,94
35	3×25	0,0413	0,466	1,445
40	3×25	0,0413	0,533	1,65
45	3×25	0,0295	0,429	1,33
50	3×35	0,0295	0,476	1,475

повышения эффективности действия катодной защиты целесообразно выбирать участки, на которых между защищаемым сооружением и анодным заземлением отсутствуют прокладки других подземных металлических сооружений. При отсутствии возможности размещения расчетного числа анодов на общей площадке следует размещать группы заземлителей на локальных площадках. При этом сечения кабелей следует принимать от общего расчетного сечения пропорционально числу анодов в группе.

## Список литературы

1. Защита металлических сооружений от подземной коррозии: Справочник/И. В. Стрижевский, А. М. Зиневич, К. К. Никольский и др. М.: Недра, 1981.
2. Инструкция по защите городских подземных трубопроводов от электрохимической коррозии. М.: Стройиздат, 1982.
3. Муниц Н. М. Защита силовых кабелей от коррозии. М.: Энергоиздат, 1982.
4. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров/Е. И. Дизенко, В. Ф. Новоселов, И. И. Тугунов, В. А. Юфин. М.: Недра, 1978.

## Глава 9

### Защита от коррозии в водных средах

#### 9.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм коррозии. Факторы

Коррозию в водных средах рассматривают как самостоятельный процесс с присущими ему специфическими особенностями, так же как и изложенные в предыдущих главах процессы коррозии в атмосферных условиях и под землей.

Коррозию в жидких средах согласно ГОСТ 5272—68 подразделяют на коррозию при полном погружении, при этом, если средой является вода, коррозию называют подводной. Другие виды — коррозия при неполном погружении; коррозия по ватерлинии; коррозия при переменном погружении. Взаимодействие водной коррозионной среды с металлом разделяют на два процесса:

повышения эффективности действия катодной защиты целесообразно выбирать участки, на которых между защищаемым сооружением и анодным заземлением отсутствуют прокладки других подземных металлических сооружений. При отсутствии возможности размещения расчетного числа анодов на общей площадке следует размещать группы заземлителей на локальных площадках. При этом сечения кабелей следует принимать от общего расчетного сечения пропорционально числу анодов в группе.

## Список литературы

1. Защита металлических сооружений от подземной коррозии: Справочник/И. В. Стрижевский, А. М. Зиневич, К. К. Никольский и др. М.: Недра, 1981.
2. Инструкция по защите городских подземных трубопроводов от электрохимической коррозии. М.: Стройиздат, 1982.
3. Муниц Н. М. Защита силовых кабелей от коррозии. М.: Энергоиздат, 1982.
4. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров/Е. И. Дизенко, В. Ф. Новоселов, И. И. Тугунов, В. А. Юфин. М.: Недра, 1978.

## Глава 9

### Защита от коррозии в водных средах

#### 9.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм коррозии. Факторы

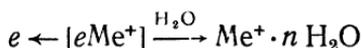
Коррозию в водных средах рассматривают как самостоятельный процесс с присущими ему специфическими особенностями, так же как и изложенные в предыдущих главах процессы коррозии в атмосферных условиях и под землей.

Коррозию в жидких средах согласно ГОСТ 5272—68 подразделяют на коррозию при полном погружении, при этом, если средой является вода, коррозию называют подводной. Другие виды — коррозия при неполном погружении; коррозия по ватерлинии; коррозия при переменном погружении. Взаимодействие водной коррозионной среды с металлом разделяют на два процесса:

анодный процесс — переход металла в раствор в виде гидратированных ионов с оставлением эквивалентного количества электронов в металле и катодный процесс — ассимиляция появившихся в металле избыточных электронов какими-либо деполаризаторами (атомами, молекулами или ионами раствора, которые могут восстанавливаться на катоде).

Общую реакцию коррозии разделяют таким образом благодаря существованию ионов металлов в растворе и свободных электронов в металле. Наличие электронной проводимости у металла и ионной проводимости у раствора позволяет анодным и катодным процессам протекать на различных участках поверхности металла.

На рис. 9.1 дана схема коррозионного процесса в водных средах. Анодный процесс при отсутствии других электродных процессов в системе:



скоро прекращается. Накопление электронов в металле и катионов в растворе будет создавать сильное смещение потенциала в отрицательную сторону, что затормозит дальнейшее протекание анодного процесса.

Однако ассимиляция электронов при катодном процессе позволяет дальнейший переход положительно заряженных ионов металла в раствор. При параллельном протекании катодного процесса деполаризации анодный процесс может продолжаться неограниченно долго. При коррозии

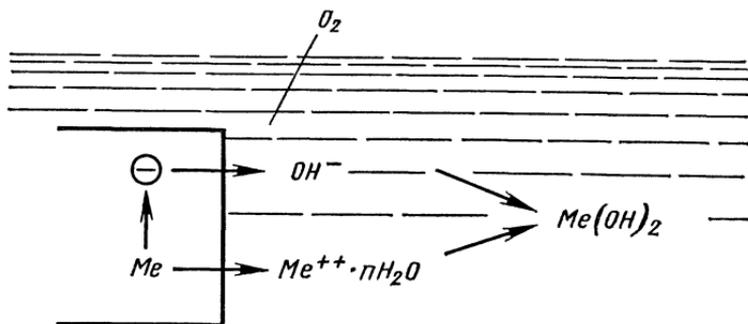
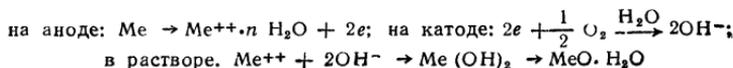


Рис. 9.1. Схема электрохимического окисления металла:



в нейтральных водных средах наиболее важна катодная реакция восстановления кислорода с превращением его в ион гидроксила (кислородная деполяризация):



Общий процесс кислородной деполяризации можно разделить на две основные ступени: движение кислорода к катоду (концентрационная поляризация кислорода) и протекание собственно катодной реакции деполяризации (перенапряжение ионизации кислорода).

При коррозии с кислородной деполяризацией возможны случаи, когда катодный процесс тормозится в основном на ступени, отвечающей катодной реакции, но еще более часты случаи, когда основное торможение катодного процесса связано с затруднением диффузии кислорода. Первые имеют место при очень интенсивном подводе кислорода, например, в условиях сильного перемешивания, вторые — при полном погружении металла в спокойный или слегка перемешиваемый электролит.

Приведенная схема коррозионного процесса упрощена, однако она иллюстрирует электрохимическую природу коррозии и показывает существенную роль воды и кислорода.

Из рассмотрения схемы коррозионного процесса очевидно, что материальный эффект коррозионного разрушения будет проявляться преимущественно на анодных участках. В зависимости от характера химической и физической неоднородности металла анодные участки могут располагаться равномерно на поверхности, в виде отдельных язв, точек, по границам зерен, в виде нитей и т. д.

На коррозию в водных средах при полном погружении влияют различные факторы. Наиболее значимые из них — состав коррозионной среды и эксплуатационные особенности ее воздействия на металл (концентрация растворенных солей, жесткость воды, значение рН, температура, скорость потока, содержание кислорода).

Ниже приведена концентрация солей в воде различных водоемов.

	Общий солевой состав, %
Атлантический океан . . . . .	3,54
Тихий океан . . . . .	3,49
Средиземное море . . . . .	3,7 ... 3,9

Красное море . . . . .	До 4,1
Черное море . . . . .	1,7 ... 1,85
Азовское море . . . . .	0,9 ... 1,2
Балтийское море . . . . .	0,2 ... 0,5
Белое море . . . . .	1,9 ... 3,3
Каспийское море . . . . .	1,0 ... 1,5
Залив Кара-Бугаз-Гол . . . . .	16,4
Аральское море . . . . .	1,0 ... 1,1
Обычная речная вода . . . . .	0,01 ... 0,03

и основные компоненты солевого состава морской воды

	Солевой состав, %
NaCl . . . . .	77,8
MgCl <sub>2</sub> . . . . .	10,9
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	4,7
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	3,9
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	2,5
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	0,3

Ионный состав морской воды указан в табл. 9.1, а скорость коррозии стали в различных естественных средах — в табл. 9.2.

Влияние растворенных солей неоднозначно. Наличие хлоридов и сульфатов ускоряет коррозию, так как увеличивается содержание ионов хлора, активирующих анодный процесс. Однако увеличение их содержания приводит к уменьшению растворимости основного деполяризатора — кислорода, что в определенной мере снижает скорость коррозии.

Таблица 9.1

Ионный состав морской воды

Ионы	Ионный состав, %, от общего солевого состава					
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>
Анионы	55,04	7,68	0,41	0,19	0,004	0,07
Катионы	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Sr <sup>++</sup>	
	30,61	3,69	1,16	1,10	0,04	

Таблица 9.2

Скорость коррозии малоуглеродистой стали [3]

Тип воды	Продолжительность испытаний лет	Средняя скорость общей коррозии мм/год
Морская	15	0,108
Пресная	5	0,065
Речная	15	0,043
гранитное русло, чистая вода;	5	0,068
очень жесткая вода	5	0,010

Повышение содержания кальциевых солей жесткости обычно замедляет коррозию. Например, растворимый карбонат кальция, реагируя с несколько подщелоченной средой у катодных участков, переходит в малорастворимый карбонат кальция:



Карбонат кальция выделяется на катодных участках более или менее плотным слоем с защитными свойствами. Мягкую воду можно сделать менее коррозионно-активной, добавляя в нее известь [3].



Рис. 9.2. Упрощенная диаграмма Пурбэ для системы Fe—H<sub>2</sub>O при температуре 298 К

Влияние pH на коррозионную устойчивость стали показывают диаграммы Пурбэ (рис. 9.2). Реакции выделения водорода и кислорода зависят от pH, на диаграмме это линии *в* и *г*, а реакции  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$  соответствует линия *а*. При условиях, соответствующих области, лежащей ниже линии *а*, железо находится в термодинамически стабильном состоянии и не подвержено коррозии. В области, заключенной между

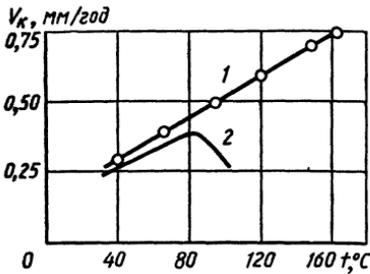


Рис. 9.3. Зависимость скорости коррозии стали от температуры воды в системе:

1 — закрытой; 2 — открытой

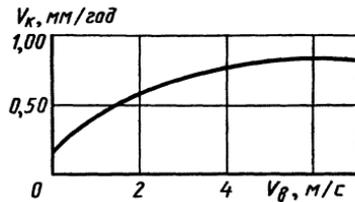


Рис. 9.4. Зависимость скорости коррозии  $v_k$  стали от скорости движения морской воды  $v_B$

линиями *a* и *б*, железо корродирует. Область пассивности (правее линии *б*) соответствует условиям образования окислов железа. В этой области железо термодинамически неустойчиво, но вследствие образования малорастворимых продуктов коррозии коррозионный процесс тормозится [6]. Однако при значениях pH, меньших, чем необходимо для полной пассивации железа, существует большая опасность образования питтинга.

Влияние температуры на скорость коррозии неоднозначно. В случаях, когда скорость коррозии определяется диффузией кислорода, при повышении температуры одновременно начинают действовать несколько факторов, по-разному влияющих на скорость процесса: уменьшается растворимость кислорода, увеличивается скорость его диффузии, возрастает конвекция. На рис. 9.3 показана зависимость скорости коррозии стали в воде от температуры. Движение коррозионной среды влияет на скорость коррозии. Эта зависимость носит сложный характер. Вначале скорость коррозии возрастает. Затем, по мере увеличения поступления кислорода, наступает некоторая пассивация. При дальнейшем ускорении потока коррозии снова возрастает. Для морской воды, богатой хлоридами, скорость коррозии возрастает постоянно с увеличением скорости обтекания (рис. 9.4).

Большие скорости потока приводят к коррозионной эрозии, а затем коррозионной кавитации.

Содержание кислорода в коррозионной среде также неоднозначно влияет на скорость коррозии. Увеличение

содержания кислорода первоначально увеличивает скорость коррозии, затем скорость коррозии замедляется вследствие образования на поверхности металла окисных пленок. Наиболее заметно влияние кислорода при неравномерном его поступлении к корродирующей поверхности. При этом хорошо аэрируемая поверхность становится катодом. Интенсивная коррозия не полностью заполненных водой цистерн объясняется этим эффектом.

Наибольшая интенсивность коррозии образца, погруженного в морскую воду, наблюдается несколько выше уровня ватерлинии в зоне капиллярного поднятия и зоне орошения поверхности при набегании волны. В этих местах скорость коррозии в 3 ... 5 раз выше, чем в зоне полного погружения. Так, при полном погружении скорость коррозии стали составляет 0,18 г/м<sup>2</sup>·ч, а в зоне обрызги-

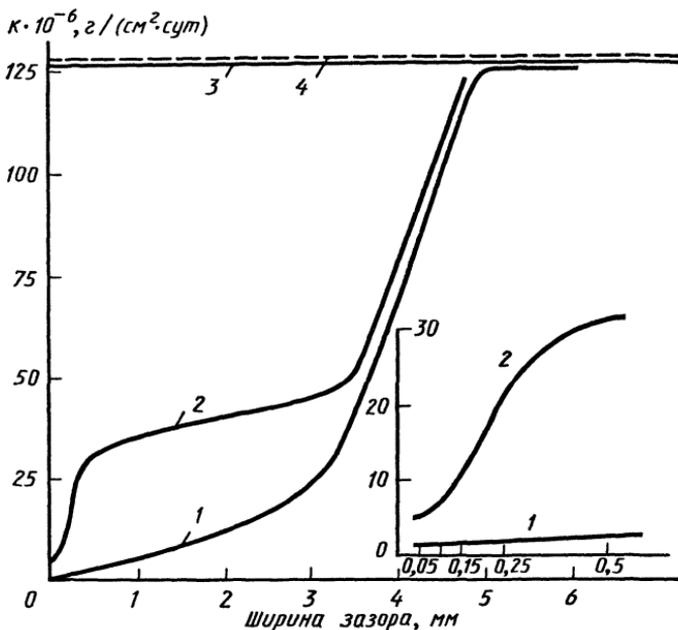


Рис. 9.5. Зависимость скорости коррозии углеродистой стали и чугуна от ширины зазора:

1 — коррозия в зазоре; 2 — коррозия в зазоре при контакте с открытой поверхностью металла; 3 — коррозия открытой поверхности металла; 4 — коррозия открытой поверхности металла при контакте с металлом в зазоре

вания средняя годовая скорость коррозии — 0,5 г/м<sup>2</sup>·ч, в то время как в зоне недосягаемости для брызг и волн только 0,01 ... 0,05 г/м<sup>2</sup>·ч.

Ниже ватерлинии скорость коррозии уменьшается. При этом даже на больших глубинах скорость коррозии лишь немного меньше, чем скорость на 2 ... 3 м ниже ватерлинии.

Объяснение механизма коррозии в районе ватерлинии при спокойном зеркале коррозионной среды дается с позиций механизма щелевой коррозии.

Мениск на границе «металл—электролит—воздух» у ватерлинии следует рассматривать как узкую щель, в которую непрерывный доступ электролита затруднен.

Особенно чувствительны к щелевой коррозии при полном погружении конструкции в коррозионную среду металлы, корродирующие с анодным контролем. Если же скорость коррозии определяет кинетика катодной реакции, то скорость коррозии в щелях будет ниже, чем на свободно омываемой поверхности. Сплавы Х13, Х17, АМц, АМг, корродирующие с анодным контролем, разрушаются в щелях сильнее, чем на свободно омываемой поверхности [5].

На рис. 9.5 показана зависимость скорости коррозии от ширины зазора для чугуна и углеродистой стали, на рис. 9.6 — для легированной стали 2Х13.

Усиленная щелевая коррозия возникает также в застойных зонах конструкций.

Для исключения этих процессов коррозии необходимо соблюдать принципы рационального конструирования, наиболее полно изложенные в работе Зрунека [2].

Скорость коррозии зависит также от состава стали.

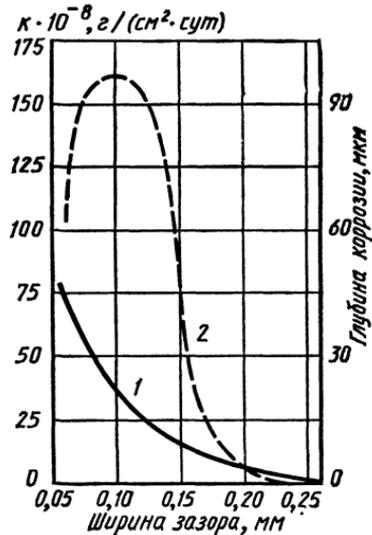


Рис. 9.6. Зависимость скорости 1 и интенсивности коррозии 2 легированной стали 2Х13 от ширины зазора (электролит — 0,5 н. р-р NaCl). Длительность коррозии 52 суток

Таблица 9.3

Коррозионная стойкость металлов в морской воде

Наименование и состав сплавов	Глубинный показатель, мм/год				Стойкость к коррозионной эрозии
	Полное погружение		Зона волны (половина высоты прилива)		
	средний	максимальный	средний	максимальный	
Низкоуглеродистая сталь (без окалины)	0,12	0,40	0,30	0,50	Низкая
То же, с окалиной	0,09	0,90	0,20	1,00	»
Чугун серый	0,15	—	0,40	—	»
Медь (холоднокатаная)	0,04	0,08	0,02	0,18	Плохая
Томпак (10 % Zn)	0,04	0,05	0,03	—	»
Латунь (30 % Zn)	0,05	—	—	—	Удовлетворительная
Латунь (22 % Zn; 2 % Al; 0,02 % As)	0,02	0,18	—	—	Хорошая
Латунь (60 ... 40 % Zn)	0,06	Обесцинкование	0,02	Обесцинкование	»
Бронза (5 % Sn; 0,1 % P)	0,03	0,10	—	—	»
Алюминиевая бронза (7 % Al; 2 % S)	0,03	0,08	0,01	0,05	
Никель	0,02	0,10	0,04	—	Хорошая
Хромистая сталь X13	—	0,28	—	—	Удовлетворительная
Хромоникелевая сталь 10X18H9T или X25H20	—	0,02	—	—	Хорошая
Цинк (99,5 % Zn)	0,03	0,03	—	—	Хорошая
Титан	0	0	0	0	»

Конструкционные стали, в том числе низколегированные, по коррозионной стойкости не имеют существенных различий. Так, для обычной углеродистой стали коррозионный эффект составляет 0,09 мм/год, для стали с содержанием 0,6 % Cu — 0,08 мм/год, с содержанием 3,8 % Ni — 0,07 мм/год. Введение в сталь до 5 % различных компонентов (за исключением Cr) практически мало сказывается на скорости подводной коррозии стали. Примесь Cr, начиная с 3 %, немного уменьшает коррозионные массовые потери, однако уже при содержании

5 % сильно возрастает местная (точечная) коррозия стали. Стали, содержащие, кроме Си, еще и небольшие количества Cr, Ni, Al, приблизительно на 25 ... 30 % устойчивее в морской воде, чем низколегированные и низкоуглеродистые стали.

Стойкость коррозионно-стойких сталей определяется их пассивностью. Однако из-за разрушения хлор-ионами защитной пленки коррозионно-стойкие стали в морских условиях склонны к местной коррозии, особенно при слабой аэрации. Максимальная скорость местной (точечной) коррозии на стали типа 10X18H9T в морской воде составляет 1,85 мм/год, в то время как при скорости движения морской воды 1,2 ... 1,5 м/с развитие местной коррозии снижалось до 0,09 ... 0,1 мм/год при отсутствии сколько-нибудь ощутимых общих массовых потерь. Коррозионная стойкость различных металлов в морской воде показана в табл. 9.3.

## 9.2 Защита от коррозии лакокрасочными покрытиями

В судостроении методы защиты от коррозии позволяют сохранить корпус в течение расчетного срока эксплуатации, однако значительная часть средств при ремонте судов расходуется на устранение последствий коррозии или ее предотвращение. Поэтому необходимы при строительстве судов наиболее эффективные и по возможности недорогие средства противокоррозионной защиты.

Ниже приведены сведения по технологии лакокрасочных покрытий. Стальной прокат, идущий на формирование корпусов судов, подвергается дробеметной очистке в автоматизированных линиях, производительностью 400 м<sup>2</sup>/ч. Образующаяся шероховатость улучшает адгезию покрытий. На рис. 9.7 показано расположение электрохимических пар и рельеф поверхности после дробеструйной обработки металла.

Для очистки подводной части судов при их доковании часто используют метод очистки струей воды под большим давлением (300 МПа). При этом полностью удаляется обростка и плохо держащаяся краска. Однако качество подготовки поверхности при этом методе значительно хуже, чем при дробеструйном методе.

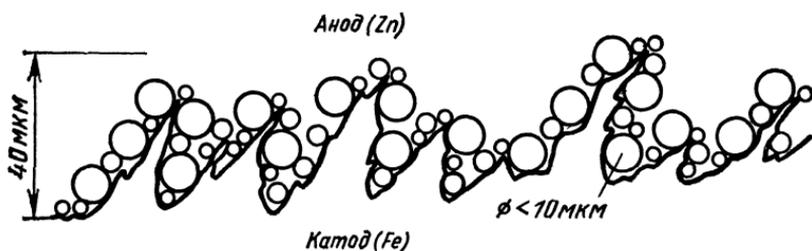


Рис. 9.7. Рельеф поверхности металла после дробеметной обработки и расположение электродных пар у цинкнаполненной грунтовки

Межоперационное грунтование проводят в автоматизированном режиме грунтовкой ВЛ-023 на поливинилбутиральном связующем или грунтовкой МС-067 на алкидно-стирольном связующем с расходом 130 г/м<sup>2</sup>. Грунтовка защищает прокат от коррозии на период 6 ... 8 месяцев до сборки и окраски металлоконструкций. Для защиты проката на период до года и более рекомендуют использовать цинконаполненную грунтовку, например, «Силикацинк-01» (ТУ 205 УССР 379—82), обеспечивающую электрохимическую защиту преимущественно. ЛКП для наружных поверхностей и палубы судов даны в табл. 9 4. За рубежом переходят к использованию систем окраски на основе эпоксидных смол и хлорированного каучука толщиной 200 ... 300 мкм при нанесении 3 слоев. Снижение числа слоев, применение высококачественных материалов, увеличение общей толщины системы за счет тиксотропных свойств красок отвечает общей тенденции совершенствования защиты конструкций лакокрасочными материалами.

Разработано покрытие для палуб, армированное чешуйками стекла. Наличие большого числа слоев чешуек (до 100), большая толщина (1000 мкм) покрытия создают мощное сопротивление диффузии воды и кислорода, высокую износоустойчивость. По ориентировочным данным срок службы этого покрытия соизмерим со сроком эксплуатации судна.

В мировом судостроении для окраски танков нефтеналивных судов применяют эпоксидные, хлоркаучуковые, виниловые, цинконаполненные покрытия (разновидность электрохимической защиты) на эпоксидных связующих

Таблица 9.4

ЛКП для корпусов судов

Окраси- ваемый материал	ЛКП		Толщина покры- тия, мкм
	Наименование	Число слоев	
<b>Наружные поверхности в подводной части</b>			
Сталь, дерево	Этинолевая эмаль	4	180
	Противообрастающая эмаль	2	
Сталь, легкие сплавы	Фосфатирующая грунтовка	1	270
	Эпоксидно этинолевая эмаль	4	
Легкие сплавы	Противообрастающая эмаль	2	175
	Фосфатирующая грунтовка	1	
То же	Виниловая тиксотропная эмаль	1	170
	Противообрастающая эмаль	2	
	Фосфатирующая грунтовка	1	
	Виниловая эмаль	4	
	Противообрастающая эмаль	2	
<b>Борт в районе переменной ватерлинии</b>			
Сталь, легкие сплавы	Фосфатирующая грунтовка	1	365
	Эпоксидно-этинолевая эмаль	6	
То же	Противообрастающая эмаль	2	195
	Фосфатирующая грунтовка	1	
Сталь	Эпоксидно-этинолевая эмаль	4	185
	Фосфатирующая грунтовка	1	
	Виниловая эмаль	4	
	Противообрастающая эмаль	2	
<b>Наружные надводные поверхности</b>			
Сталь, легкие сплавы	Фосфатирующая грунтовка	1	90
	Виниловая эмаль	2	
То же	Винил-алкидная эмаль	2	140
	Эпоксифирная тиксотропная грун- товка	1	
»	Винил-алкидная эмаль	2	180
	Эпоксифирная тиксотропная грун- товка	1	
»	Полиэфирная эмаль	2	150
	Эпоксифирная тиксотропная грун- товка	1	
Сталь	Пентафталева эмаль	2	150
	Эпоксифирная грунтовка	2	
	Пентафталева эмаль	3	

Окрашиваемый материал	ЛКП		Толщина покрытия, мкм
	Наименование	Число слоев	
<b>Открытые палубы (ходовые участки)</b>			
Сталь, легкие сплавы	Эпоксифирная грунтовка	2	120
	Эпоксифирная эмаль или пентафталева эмаль	1	
	Песок	1	
То же	Эпоксифирная эмаль или пентафталева эмаль	1	150
	Эпоксифирная тиксотропная эмаль	1	
	Эпоксифирная эмаль или пентафталева эмаль	1	
	Песок	1	
	Эпоксифирная эмаль или пентафталева эмаль	1	
<b>Участки палуб (малоходовые)</b>			
Те же, ЛКП без песка			
<b>Палубы судов нефтеналивного флота</b>			
Сталь	Эпоксифирная грунтовка или фенолформальдегидная грунтовка	2	150
	Эпоксифирная эмаль	2	
»	Эпоксифирная тиксотропная эмаль	1	150
	Эпоксифирная эмаль	2	
<b>Грузовые танки нефтеналивных судов</b>			
Сталь	Фосфатирующая грунтовка	1	195
	Эпоксидно-этинолевая эмаль	4	
»	Цинксиликатная краска	2	120
	БЭП-0147	1	
	БЭП-795	1	
»	БЭП-0147	1	500
	БЭП-795	1	
	БЭП-0147	1	
<b>Цистерны питьевой и мытьевой воды</b>			
Сталь	Цинксиликатная краска	2	100
	Этилсиликатная краска	4	
»	Этилсиликатная краска	4	100

или растворимом стекле. В японском судостроении распространение получили цинксиликатные покрытия, несмотря на более жесткие требования к технологии нанесения. Последнее объясняется тем, что стоимость эпоксидных красок на порядок выше в сравнении с силикатными при том же сроке защитного действия. Перечень продуктов, перевозимых в танках нефтеналивных судов, защищенных цинксиликатными композициями (по зарубежным источникам), приведен на рис. 9.8. Системы окраски нефтеналивных судов ввиду схожести условий эксплуатации аналогичны.

Длительное обеспечение кондиционной сохранности питьевой воды — основное требование к покрытиям для питьевых цистерн.

Более 100 лет основным методом защиты питьевых цистерн от коррозии было цементирование. Цемент, доступный неорганический материал, при нанесении не токсичен.

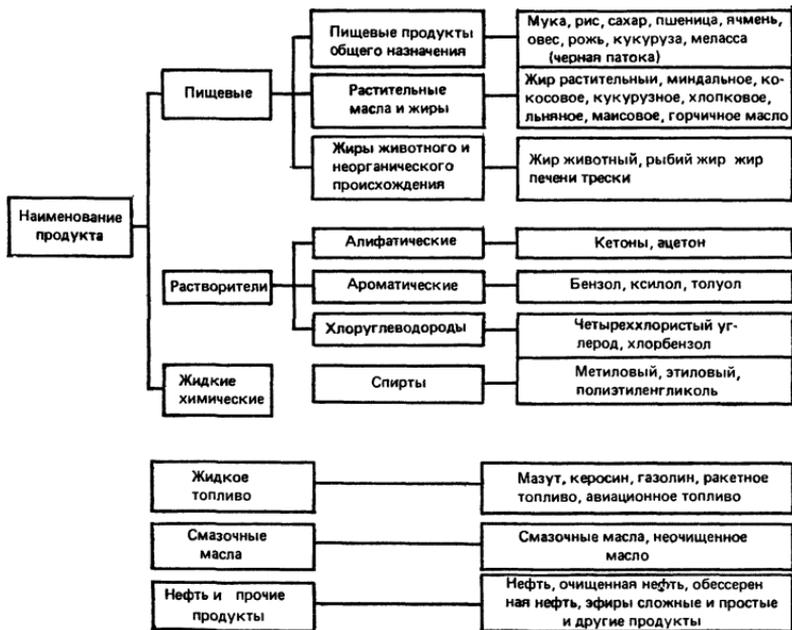


Рис. 9.8. Перечень продуктов, перевозимых в грузовых танках нефтеналивных судов, защищенных цинксиликатными покрытиями (по зарубежным источникам)

чен и почти не влияет на качество питьевой воды. В настоящее время для окраски питьевых цистерн используют цинконаполненные композиции на этилсиликатном связующем или растворимом стекле. Использование этих материалов, как показали санитарно-биологические исследования, обеспечивает высокую сохранность воды и защиту цистерн от коррозии на период 5 ... 8 лет.

За рубежом для цистерн пресной воды, в том числе питьевой, используют эпоксидные композиции со сниженным содержанием вредных веществ, выделяющихся в воду. Перспективно применение эпоксидных композиций и изготовление цистерн из углеродистой стали, плакированной коррозионно-стойкой сталью. Использование эпоксидных материалов обеспечивает защиту цистерн для питьевой воды на 10 лет.

Борта судов в зоне периодического действия «вода—воздух» должны обладать стойкостью к воздействию воды, атмосферного воздуха, организмов-обрастателей. Поэтому для пояса переменных ватерлиний применяют специальные системы окраски на основе виниловых, эпоксидных, хлоркаучуковых материалов (см. табл. 9.4).

Подводная часть корпуса должна быть надежно защищена от коррозии и обрастания на период не менее 1,5 года.

Совместное применение систем окраски (см. табл. 9.4) с электрохимической защитой обеспечивает долговременную защиту подводной части корпусов судов. Комбинированная система окраски заключается в следующем. Нижележащие слои, прилегающие непосредственно к металлу, прошедшему дробеструйную обработку, наполняют порошком металлического цинка, что обеспечивает равномерное распределение протектирующего металла по поверхности подводной части. Затем наносят гидроизолирующие слои красок и необрастающие эмали. Перенос анодов (в виде микроанодов) под слои гидроизолирующих красок позволяет включать их в работу только после проникновения воды через слои вышележащих красок. При этом микроаноды обеспечивают защиту только в слабых местах гидроизолирующего покрытия, преодолевая минимальное внутреннее сопротивление, чем сокращается расход цинка. Более того, работа пары  $Zn_A-Fe_K$  проис-

ходит в стесненных условиях, поэтому образующиеся продукты коррозии цинка и катодный осадок остаются под пленкой, также оказывая защитный эффект. Из-за особенных условий работы пара  $Zn_A-Fe_K$  характеризуется высокой анодной и катодной поляризуемостью и, следовательно, экономией анодного материала (цинка). Комбинированное покрытие обеспечивает защиту подводной части судов от коррозии до 10 лет. Слои необрастающих красок периодически обновляют, и комбинированная система становится постоянным грунтом под необрастающие краски.

Применяют также полирующиеся необрастающие краски. После нанесения их на подводную часть двумя слоями толщиной до 300 мкм в процессе эксплуатации под влиянием движения воды они становятся менее шероховатыми, уменьшая тем самым сопротивление движению судна в воде. Согласно полученным данным через год эксплуатации судна расход топлива на преодоление сопротивления движению из-за возникшей шероховатости при использовании обычных необрастающих красок не повышается, а снижается примерно на 10 %. Срок службы необрастающих полирующихся композиций составляет 4 года [7].

Для судов, имеющих большое стояночное время или движущихся с небольшой скоростью, могут эффективно использоваться термопластичные необрастающие краски, одновременно обеспечивающие защиту как от коррозии, так и от обрастания.

Термопластичные композиции наносят в расплавленном состоянии одним слоем толщиной до 1000 мкм. Они обеспечивают защиту от коррозии и обрастания до тех пор, пока толщина нанесенного термопластичного слоя не уменьшится до 50 ... 80 мкм. При очередном доковании поверх износившегося слоя наносится новый. Срок защиты зависит от толщины покрытия и колеблется от 3 до 6 лет. В табл. 9.5 приведены составы термопластичных необрастающих композиций. Применение термопластичных композиций экономически эффективно не только за счет увеличения срока защиты подводной части судов от обрастания, но и за счет сокращения трудоемкости ремонта — уменьшения объема очистных работ и снижения числа наносимых слоев.

Таблица 9.5

## Составы термопластичных необрастающих композиций

Марка композиции	Соста компонента, %				
	Кани- фоль	Парафин	Тальк	Окись меди	Закись меди
ЯН-7А	58	14	8	20	—
ЯН-7А модифи- цированная	55	13	7	—	25
ТПК-868	43	9	8	—	40
Зарубежные					
42-3	28	36	—	—	36
19-92	40	24	8	—	28

В судостроении и в судоремонте окраске подлежат, в основном, крупногабаритные конструкции с большой площадью запуска. Окраску производят, чаще всего, не на потоке, а на открытых предстапельных площадках и на стапеле, используя переносное высокопроизводительное оборудование. Применяемые методы нанесения ЛКП, их преимущества, недостатки и область применения приведены в табл. 9.6. Окрасочное оборудование безвоздушного распыления (БВР) специализировано по назначению и области применения. Типы окрасочных установок, принцип их действия, назначение и область применения приведены в табл. 9.7.

Основные преимущества безвоздушного метода нанесения ЛКП — возможность нанесения более вязких материалов, а следовательно, достижения нужной толщины покрытия меньшим числом наносимых слоев, снижение потерь ЛКМ при туманообразовании, более высокие противокоррозионные свойства покрытий за счет непопадания в красочный аэрозоль воздуха.

Для механизации окраски больших поверхностей (надводного борта, подводной части судов, крупных блоков) используют манипуляторы, работающие в автоматическом режиме.

Таблица 9.6

Характеристика методов окраски корпусов судов

Наименование метода	Площадь окраски, %	Преимущества	Недостатки	Область применения
Воздушный	20	Возможность получения равномерного покрытия на сложной поверхности; простота устройств для окраски	Низкая защитная способность покрытия; потери ЛКМ на гуманообразование до 30 %; загрязнение зоны проведения работ; малая вязкость наносимого материала и толщина покрытия	Окрашивание сложных поверхностей
Воздушный с нагревом	2	Высокие декоративные качества покрытия	Сложность и громоздкость оборудования	Окрашивание сложных поверхностей в условиях цеха
Безвоздушный	70	Высокие защитные свойства покрытия; возможность нанесения высоковязких и тиксотропных материалов с получением толстослойных покрытий; малые потери на гуманообразование	Сложность оборудования	Окрашивание наружных и внутренних поверхностей корпусов судов
Безвоздушный с нагревом	3	Высокая защитная способность покрытия; возможность нанесения тиксотропных и высоковязких ЛКП	Сложность оборудования	Окрашивание замкнутых объемов

Таблица 9.7

## Характеристика оборудования, используемого при окраске корпусов судов

Тип установки	Принцип действия установки	Назначение — нанесение ЛКМ						Область применения		
		Термоотропные ЛКМ	Высоковязкие ЛКМ	ЛКМ нормальной вязкости	Двухкомпонентные высоковязкие композиции без растворителя	ЛКМ с растворителями	Цинконаполненные композиции	Окрашивающие наружных поверхностей		Окрашивание внутренних поверхностей трюма, танков танкеров
								большой площади	малой площади	
Портативная однопистолетная установка	Пневмогидравлический			+		+			+	+
Высокомощная многопистолетная установка с длиной шлангов до 60 м	Пневмогидравлический с каскадным нагнетанием	+	+	+		+		+		+
Установка для нанесения двухупаковочных композиций, не содержащих растворителей	Пневмогидравлический с каскадным нагнетанием, отдельной подачей компонентов и гидравлическим их смешиванием				+					+
Установка для нанесения цинконаполненных (цинксиликатных и цинкорганических) композиций	Воздушное распыление, перемешивание композиций в емкости и шлангах						+			

### 9.3. Электрохимическая защита

Электрохимическая защита металла от коррозии происходит за счет катодной поляризации металла до потенциала, при котором замедляется процесс ионизации (рис. 9.9). Анодному процессу растворения металла и сопровождающему его катодному процессу соответствуют равновесные потенциалы  $E_A$  и  $E_K$ . Коррозионный потенциал  $E_{кор}$  при этом соответствует точке пересечения поляризационных кривых. Если при катодной поляризации будет достигнута плотность катодного тока, равная  $j_z$ , то потенциал металла снизится до величины  $E_z$ . В этих условиях металл будет частично защищен от коррозии, так как скорость растворения уменьшится до величины, соответствующей плотности тока  $j'_{кор}$ . Если же плотность катодного тока возрастает до  $j_{защ}$ , то потенциал металла понизится до величины  $E_A$  и на его поверхности будет протекать только катодный процесс.

Критериями электрохимической защиты являются защитный потенциал и защитная плотность тока. Стационарный потенциал стали в природных коррозионных средах в среднем составляет 0,440 В. В табл. 9.8 и 9.9 приведены значения защитных потенциалов некоторых металлов в природных коррозионных средах и необходимая плотность тока с учетом состояния покрытия. Наиболее часто используется контроль по значениям потенциалов. Плотность тока в процессе эксплуатации может меняться из-за нарушения изоляции защищаемой конструкции (при совместном применении) и из-за образования на катодных поверхностях металлоосадков. Последние образуются в прикатодном слое вследствие подщелачивания раствора. Это ве-

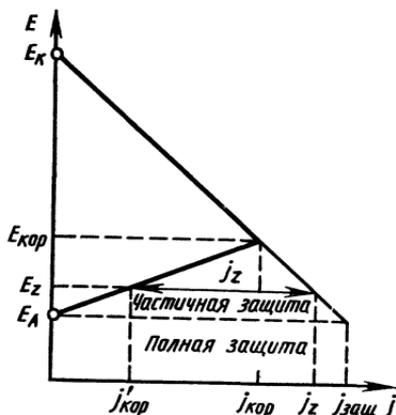


Рис. 9.9. Коррозионная диаграмма, иллюстрирующая принцип электрохимической защиты металла от коррозии

Таблица 9.8

Значения защитных и минимально допустимых потенциалов металлов

Металл	Потенциал относительно электрода сравнения, В	
	Защитный	Минимально допустимый
Сталь	-0,53	-0,78 ... -1,28
Свинец	-0,28	-0,57 ... -0,98
Алюминий	-0,63	-0,88 ... -1,08
Цинк	-0,88	До -1,08
Медь и ее сплавы	-0,13	До -0,38

Таблица 9.9

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

Среда	Конструкция	Состояние защищаемой поверхности	Защитная плотность тока, мА/м <sup>2</sup>
Пресная вода	Трубы, резервуары, понтоны, шлюзы, плотины	Лакокрасочное покрытие или гидроизоляция	0,03 ... 0,6
		Старое лакокрасочное покрытие	0,5 ... 5
Морская вода	Герметичные перегородки, глубокие колодцы, резервуары	Отсутствие покрытия	30 ... 120
		Отсутствие гидроизоляции	100 ... 300
	Суда на стоянке, доки, понтоны, резервуары	Лакокрасочное покрытие	0,5 ... 15
		Старое лакокрасочное покрытие	10 ... 40
	Движущиеся суда	Лакокрасочное покрытие	3 ... 50
Герметичные перегородки, балластные танки	Отсутствие покрытия	100 ... 200 (вначале), 30 .. 120 (через некоторое время)	
	Литые стальные гребные винты	Отсутствие покрытия	До 500

дет к смещению карбонатного равновесия в сторону образования карбонатов:



Одновременно вследствие явлений переноса тока в электролите в прикатодном слое увеличивается концентрация ионов металлов, в частности,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В результате этого на поверхности катода выпадают труднорастворимые соединения, главным образом  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , которые и образуют катодные осадки. Приведенные соединения — неорганические катодные ингибиторы. Их наличие на катодных участках, с одной стороны, затрудняет прохождение тока, с другой, — требует меньшей плотности защитного тока. Появление катодных осадков в ряде случаев позволяет применять периодическую поляризацию: в момент отсутствия защитного тока защита обеспечена катодными осадками. Электрохимическую защиту обычно применяют в сочетании с защитными покрытиями или в сочетании с ингибиторами.

Электрохимическую защиту с применением протекторов используют преимущественно тогда, когда нужен ток небольшой силы. Основное достоинство протекторной защиты — независимость от источника тока, простота монтажа, возможность применения локальной защиты, основной недостаток — безвозвратная потеря материала протектора. Обычно на практике используют сплавы, приведенные в табл. 9.10, 9.11. В ОСТ 5.3072—75 «Про-

Таблица 9 10

Химический состав протекторных сплавов, %

Марка сплава	Основные компоненты				
	Mg	Al	Zn	Mn	Sn
МП1	Остальное	5,0 .. 7,0	2,0 ... 4,0	0,02 . 0,5	—
АП1 **	—	Остальное	4,0 ... 6,0	—	—
АП2	—	»	1,0 ... 1,2	—	—
АП3	—	»	4,0 ... 6,0	—	—
АП4	0,5 ... 1,0	»	4,0 ... 6,0	—	0,05 ... 0,1
ЦП1	—	0,4 ... 0,6	Остальное	—	—
ЦП2	0,1 ... 0,3	0,5 ... 0,7	»	0,1 . 0,3	—

Продолжение табл. 9.10

Марка сплава	Основные компоненты		Примеси, не более				
	Ti, не более	Zr	Fe	Cu	Ni	Pb	Si
МП1	0,04 *	—	0,003	0,004	0,0001	—	0,04
АП1 **	—	—	0,10	0,01	—	—	0,10
АП2	—	0,001 ... 0,1	0,10	0,01	—	—	0,10
АП3	—	0,001 ... 0,1	0,10	0,01	—	—	0,10
АП4	—	—	0,10	0,01	—	—	0,10
ЦП1	—	—	0,001	0,001	—	0,005	—
ЦП2	—	—	0,004	0,002	—	0,005	—

\* Вместо Ti можно вводить Zr до 0,02 % или до 1,0 % одного из редкоземельных металлов.  
 \*\* Вместо сплава АП1 может быть использован сплав АП5 с содержанием: Mg 9,5 ... 10,5 %, Zn 9,5 ... 10,5 %; примесей не более: Fe 0,10 %; Si 0,10 % Cu 0,01 %; Al — остальное.

текторы для защиты морских судов от коррозии» определены назначение и размеры протекторов. Каждый тип протектора обозначают четырьмя буквами и цифрой, которая указывает массу протектора (кг, округленно): первая буква — П (протектор); вторая буква — К (короткозамкнутый), Н (неотключенный) или Р (отключенный, регулируемый); третья — О (одионочный), Л (ли-

Таблица 9.11

**Физико-химические характеристики протекторных сплавов**

Марка сплава	Плотность сплава, г/см <sup>3</sup>	Рабочий потенциал по хлорсеребряному электроду сравнения, мВ	Токоотдача теоретическая, А*ч/кг	Коэффициент полезного использования, %
МП1	1,8	—1450	2200	65
АП1	2,8	—940	2880	75
АП2	2,7	—840	2960	70
АП3	2,8	—940	2880	85
АП4	2,8	—1040	2880	85
АП5	2,7	—920	2700	70
ЦП1	7,1	—970	820	95
ЦП2	7,1	—970	820	95

нейный) или К (концевой); четвертая — А (алюминиевый), М (магниевый) или Ц (цинковый сплав). Пример индексации: тип П-КОА-4 — протектор короткозамкнутый одиночный из алюминиевого сплава, масса 4 кг.

Электрохимическая защита наложением тока от внешнего источника отличается высокой эффективностью (почти до 100 %), возможностью регулировки поляризующего тока и поддержания определенного значения потенциала. Недостатки — высокая стоимость самой установки и необходимость систематического контроля и профилактического ремонта.

#### 9.4. Защита от коррозии композиционными покрытиями

Противокоррозионные покрытия, содержащие значительное количество пигментов и наполнителей, относят к композиционным. Влияние наполнителей на диффузионные свойства полимеров состоит в том, что частицы наполнителя представляют барьерные препятствия, удлиняющие путь диффундирующих молекул. Исходя из этого выведено уравнение для коэффициента снижения проницаемости  $\gamma$  при введении наполнителя с частицами кубической формы [9]:

$$\gamma = 1 + 1,03 \text{ ОКП};$$

$$\text{ОКП} = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{п}} - V_{\text{пл}}} = \frac{\sigma_{\text{п}}/\rho_{\text{п}}}{\sigma_{\text{п}}/\rho_{\text{п}} + \sigma_{\text{пл}}/\rho_{\text{пл}}},$$

где ОКП — объемная концентрация пигмента;  $V_{\text{п}}$ ,  $V_{\text{пл}}$  — объем пигмента (наполнителя) и пленкообразователя;  $\sigma_{\text{п}}$ ,  $\sigma_{\text{пл}}$  — масса пигмента и пленкообразователя;  $\rho_{\text{п}}$ ,  $\rho_{\text{пл}}$  — плотность пигмента и пленкообразователя.

Таким образом, снизить скорости диффузии воды и кислорода через пленки композиционных покрытий, а следовательно, и скорость коррозии можно, используя связующие с наиболее высоким ионным сопротивлением, увеличивая толщину покрытия, применяя материалы с меньшим количеством растворителей и наполнители, способные к задерживанию диффузии воды и кислорода (табл. 9.12, 9.13). Приведенные цифры в табл. 9.12 и 9.13 показывают, что пленки краски не способны полностью препятствовать протеканию катодной реакции

Таблица 9.12

Скорость диффузии воды через пленку краски толщиной 0,1 мм

Пленкообразующий компонент	Пигмент	Скорость прохождения воды через пленку $l/(см^2 \cdot год)$
Глифталевый лак	—	0,828
То же	Чешуйчатый алюминий	0,200
Фенолформальдегидный лак	—	0,718
То же	Чешуйчатый алюминий	0,191
Эпоксикаменноугольная смола	—	0,391
Льняное масло	Литопон	1,125
Хлоркаучук	Окись железа, 15 %	1,272
Эпоксиполиамид	То же	1,810

Примечание. Связывание воды в продукты коррозии неокрашенной стали составляет 0,008 ... 0,023 г/(см<sup>2</sup>·год)

в процессе эксплуатации окрашенного изделия, наполнители лишь тормозят ее.

Наиболее перспективны в классе композиционных лакокрасочных покрытий цинконаполненные.

Таблица 9.13

Скорость диффузии кислорода через пленку краски толщиной 0,1 мм

Пленкообразующий компонент	Пигмент	Скорость прохождения кислорода через пленку, $г/(см^2 \cdot год)$
Бигум	—	0,053
Эпоксикаменноугольная смола	—	0,002
Полистирол	—	0,013
Поливинилбутираль	—	0,027
Эпоксиполиамид	Окись железа, 15 %	0,002
Хлоркаучук	То же	0,006

Примечание. Связывание кислорода неокрашенной сталью составляет 0,020 . 0,030 г/(см<sup>2</sup>·год)

Степень участия разных частиц цинка в поддержании потенциала системы «покрытие—подложка» различна (от максимальной до нуля). Необходимый электрический контакт между частицами цинка обусловлен высоким содержанием металлического цинка в композиции, а также уменьшением объема покрытия при его высыхании. Как все высокопигментированные композиционные покрытия, цинкнаполненное покрытие пористо, так что общая поверхность смачиваемых цинковых частиц значительно больше, чем смачиваемая поверхность подложки.

Механизм защитного действия цинкнаполненного покрытия следующий.

При погружении в воду система «подложка—покрытие» приобретает электродный потенциал цинка, чем полностью подавляется коррозия подложки. Это первый период, он продолжается 5 ... 10 месяцев. В последующий (второй) период, в ряде случаев продолжающийся десятками лет, потенциал системы положительнее потенциала цинка. Сдвиг потенциала системы в положительную область объясняется явлениями катодной и анодной поляризуемости в системе  $Zn_A-Fe_K$ .

На рис. 9.10 показаны поляризационные кривые системы «стальная подложка—цинксиликатное покрытие».

Катодная поляризуемость и прекращение локальных токов коррозии подложки объясняется наличием на ней в большом количестве ингибиторов коррозии. Для случая цинксиликатного покрытия — это  $Zn(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,

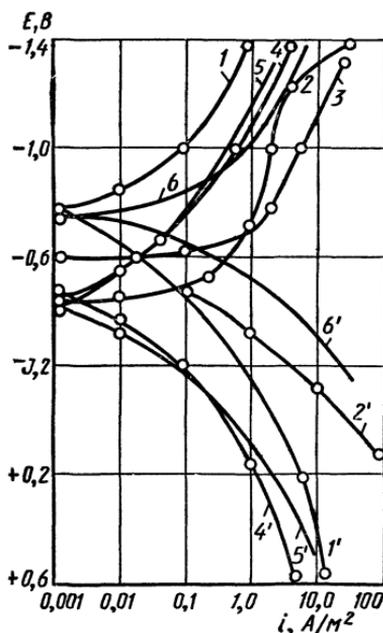


Рис. 9.10. Поляризационные кривые систем «стальная подложка—цинксиликатное покрытие» после выдержки в морской воде в течение 1 месяца (1—1') и 7 месяцев (4—4'), 8 лет (5—5'); после месяца в дистиллированной воде (3) и растворе 3 % NaCl (2—2'); перед началом испытаний (6—6')

$\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_3$  и др., высидившиеся в порах покрытия в период активного электрохимического действия цинка. Анодная поляризуемость объясняется образованием на поверхности частиц цинка гидроксидных пленок, пассивирующих цинк. Поляризуемость и обеспечение защиты подложки при положительных значениях потенциала системы обеспечивает защиту при меньшем расходе цинка. Расчеты показывают, что в водных средах использование цинконаполненных покрытий в сравнении с протекторной защитой обеспечивает экономию цинка в 20 раз (ориентировочно).

Длительная и надежная защита сплавов на железной основе от коррозии цинксиликатными покрытиями (табл. 9.14) в естественных средах объясняется одновременным действием электрохимического, ингибиторного и гидроизолирующего факторов. Первоначально преобладает электрохимический фактор, а затем в связи с облагораживанием потенциала системы во времени под влия-

Таблица 9 14

Сроки защиты полимерными (числитель) и цинксиликатными покрытиями (знаменатель)

Среда	Число слоев	Срок, год
Площадки судостроительного завода	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,5}{1,0}$
	$\frac{4}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{30}$
Морская атмосфера	$\frac{4}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{10}$
	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2}{4 \quad 6}$
Периодически морская и пресная вода	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,0 \quad 1,5}{2 \quad 3}$
	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{8}$
Пресная вода	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{8}$
	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{8}$
Морская вода	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{8}$
	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{8}$
Грузовые танки танкеров	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{8}$
	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{8}$
Органические растворители	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{8}$
	$\frac{4-5}{2}$	$\frac{1,5 \quad 2,0}{8}$

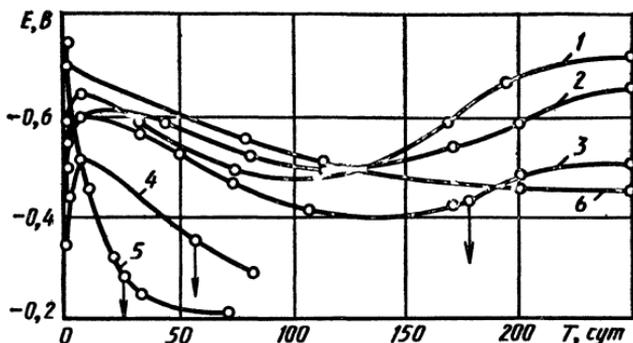


Рис. 9.11. Влияние коррозионной среды на изменение во времени  $T$  электрохимического потенциала  $E$  цинксиликатного покрытия: 1 ... 3 — пресная вода с общей жесткостью (моль/л); 1 — 7,0; 2 — 1,0; 3 — 0,3; 4 — дистиллированная вода; 5 — раствор 3 % NaCl; 6 — морская вода. Стрелками показано начало коррозии подложки

нием поляризационных явлений начинает преобладать ингибиторный и изолирующий факторы.

В период преобладающего действия ингибиторного фактора защиты и при положительных значениях потенциала системы имеют место кратковременные сдвиги потенциала системы в область отрицательных значений. Возникают они в случае разного рода нарушений пассивных пленок как в условиях общей коррозии, так и, особенно, в условиях коррозионно-механических разрушений, чем объясняется не только надежность защиты, но и ее длительность. Кратковременные значения потенциала и продолжительность его сохранения зависят от площади активно работающих катодных и анодных участков системы; обратный сдвиг потенциала системы в положительную область происходит вследствие тех же поляризационных явлений, что и в начале работы системы.

Защитный эффект цинкнаполненных покрытий зависит от соледержания коррозионной среды. В искусственных средах, где отсутствуют катодные замедлители для пары  $Zn_A-Fe_K$ , цинкнаполненные, в особенности цинксиликатные покрытия не обладают значительным защитным эффектом (рис. 9.11).

Повысить защитные свойства цинксиликатных покрытий можно дополнительным введением ингибиторов в рецептуру цинксиликатных композиций или отвердителей.

Вместо цинкового порошка возможно применение порошка, легированного цинком алюминия, а также порошка марганца [4].

### 9.5. Защита от коррозии многослойными покрытиями

Получены данные о высокой защитной способности систем, сочетающих покрытия с электрохимическим и гидроизоляционным защитным эффектом. Показана длительность и надежность их в сложных условиях эксплуатации, в частности, при защите конструкций от коррозионно-механических разрушений (рис. 9.12).

При сравнении защитной способности гидроизолирующего покрытия (5) с комбинированной системой, имеющей надрез (2), оказывается, что протектирующий подслоя даже в условиях надреза повышает предел коррозионно-усталостной прочности стали с 170 до 205 МПа. Цинкнаполненное покрытие с надрезом и без него (3 и 4) в равной степени обеспечивают предел коррозионно-усталостной прочности на уровне 210 ... 230 МПа, т. е.

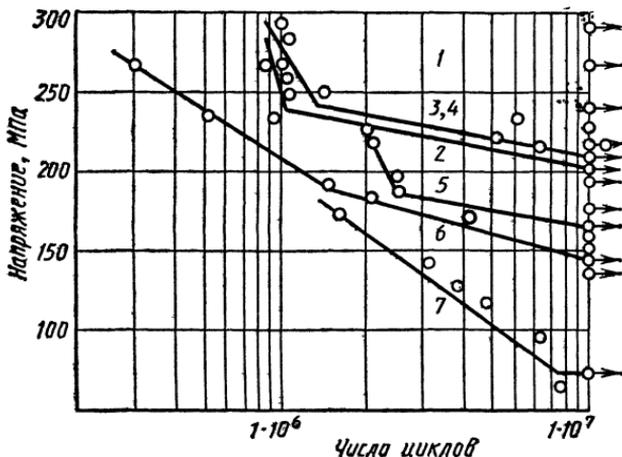


Рис. 9.12. Усталостные кривые плоских образцов из стали в морской воде с различными системами защиты:

1 — комбинированная система; 2 — комбинированная система 1 с надрезом шириной 2 мм до металла; 3 — цинкнаполненное покрытие; 4 — система 3 с надрезом шириной 2 мм до металла; 5 — гидроизолирующее покрытие; 6 — образцы без защиты (среда — воздух); 7 — образцы без защиты (среда — морская вода)

выше, чем шестислойное гидроизолирующее покрытие (5). Более высокую защитную способность покрытий (3 и 4) в сравнении с ЛКП (2) можно объяснить большой площадью анода.

Лучшая защита была обеспечена комбинированной системой 1, где образцы при нагрузках 220, 230, 260 и 290 МПа не разрушались при базе испытаний  $10^7$ .

Комбинированные покрытия долговечнее также благодаря последовательному включению в работу первоначально органических слоев, а затем, по мере их износа, протектирующих.

### 9.6. Защита ингибиторами коррозии

Ингибиторы коррозии в водных средах так же, как и ингибиторы атмосферной коррозии, классифицируют на анодные, катодные и смешанные. Первые замедляют преимущественно анодную реакцию, вторые — катодную, а третьи — обе реакции одновременно (рис. 9.13). Существует условное деление ингибиторов на неорганические и органические. В зависимости от способа действия ингибиторы разделяют также на пленкообразующие и адсорбирующиеся. Так как эффективность действия ингибиторов зависит от pH среды, то целесообразно разделять ингибиторы на кислотные, щелочные и для нейтральных сред.

Неорганические ингибиторы по механизму защитного действия делят на катодные благодаря наличию в них катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , а также анодные, содержащие анионы  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др.

Катодные ингибиторы (экранирующие) — соединения, образующие на катоде нерастворимые осадки (гидроокиси и карбонаты), которые изолируют катодную поверхность металла от коррозионной среды и уменьшают площадь катода, что тормозит катодный процесс и снижает коррозионный ток. По отношению к железу в воде — это  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и др. Например, растворимый бикарбонат кальция, реагируя с несколько подщелоченной водой у катодных участков, переходит в малорастворимый карбонат кальция (см с. 266).

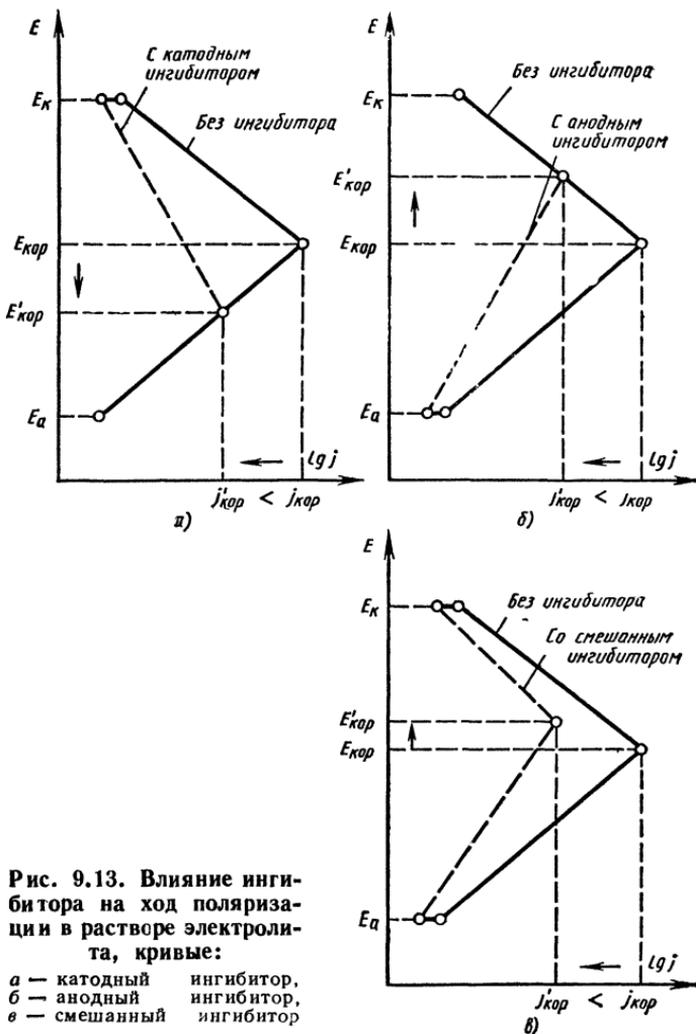


Рис. 9.13. Влияние ингибитора на ход поляризации в растворе электролита, кривые:

- а — катодный ингибитор,
- б — анодный ингибитор,
- в — смешанный ингибитор

Ингибиторы, повышающие перенапряжение катодного процесса  $AsCl_3$ ,  $Bi_2(SO_4)_3$ , эффективны лишь при коррозии с водородной деполяризацией, например, в кислых средах [1].

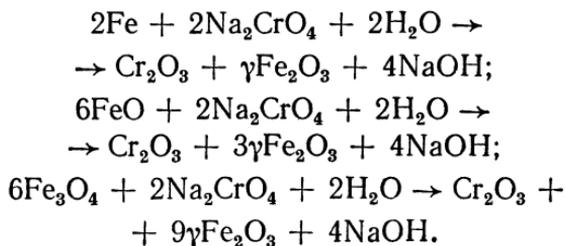
Анодные (пленкообразующие) ингибиторы защищают металл, создавая на его поверхности фазовые и адсорбционные пленки. Уменьшение эффективной анодной по-

верхности приводит к торможению анодной реакции и к уменьшению коррозионного тока. Вещества, обладающие буферным действием, в том числе NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и фосфаты, применяют для защиты стали в водных средах при концентрации ингибитора 10 М/м<sup>3</sup>. Они проявляют защитное действие только в присутствии растворенного кислорода, без которого образование защитных фазовых и адсорбционных пленок невозможно. Таким образом, торможение анодного процесса происходит за счет появления замедлителей вторичного действия. В случае применения фосфатов образующаяся пленка состоит из гидрооксида железа, уплотненной фосфатом железа.

Ингибиторы окисляющего действия, введенные в коррозионную среду, тормозят анодную реакцию растворения металла благодаря образованию на его поверхности окислов. Однако в присутствии ионов хлора они могут стимулировать точечную коррозию. Окислительные замедлители опасны, если коррозия имеет катодный контроль, так как именно в этом случае ингибитор действует в первую очередь как катодный деполяризатор. В нейтральной среде, не содержащей большого количества ионов хлора, достаточно 0,1 или даже 0,01 % K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, чтобы вызвать сильное снижение коррозии стали и алюминиевых сплавов. Чем выше содержание в коррозионной среде хлоридов, тем выше должна быть концентрация ингибитора (хроматов, бихроматов калия или натрия).

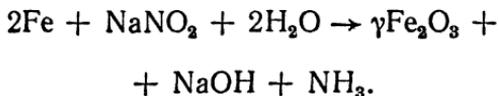
Ингибирующее действие хроматов объясняется тем, что адсорбированные хромат-ионы тормозят реакцию анодного растворения металла, окисляя его до труднорастворимых окислов, образующих на поверхности металла непроницаемую защитную пленку.

Процесс окисления в нейтральных средах под действием хроматов (в отсутствие кислорода) в случае использования железа и его окислов:



Пассивность железа вызвана образованием пленки окислов толщиной около 1 мкм, которая состоит из 25 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 75 %  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В аэрированных растворах содержание хрома в окисной пленке ничтожно мало.

Защитное действие нитритов состоит в образовании защитной окисной пленки:



При защите стали от коррозии в водной среде концентрация нитритов в аэрированных растворах составляет около  $10^{-2}$  моль/м<sup>3</sup>. В отсутствие аэрации и при повышении температуры концентрацию ингибитора необходимо увеличить. Увеличение концентрации нитритов также необходимо при наличии в растворе других анионов; агрессивность последних уменьшается в ряду  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ .

Ингибиторы смешанного действия могут быть неорганические и органические. Из неорганических применение нашли силикаты и полифосфаты. Благодаря воздействию на анодный и катодный процессы они снижают коррозионный ток.

Силикаты, представляющие собой соединения переменного состава  $n \text{Na}_2\text{O} \cdot m \text{SiO}_2$ , образуют в водных растворах сложные коллоидные системы. Растворы высокомолярных натриевых силикатов содержат следующие частицы:

ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $n\text{SiO}_5^{2-}$ ;  
молекулы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{NaOH}$ ;  
комплексные образования  $(\text{SiO}_3)_x$ ,  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$ ,  $(\text{SiO}_2)_x$ ,  
[[ $(m\text{SiO}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ ]<sup>2-</sup>,  $(\text{SiO}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}_y\text{SiO}_3$  и др.

Силикаты эффективно замедляют коррозию лишь в средах, содержащих небольшие концентрации солей (100 ... 500 мг/л).

Силикаты малых концентраций обычно приводят к увеличению скорости коррозии, однако она носит менее выраженный локальный характер, чем в случае малых концентраций хроматов и нитритов.

Силикаты хорошо защищают от коррозии свинец, олово и алюминий.

Полифосфаты — растворимые в воде комплексные соединения метафосфатов общей формулы  $(MePO_3)_n$ . Наибольшее распространение имеет гексаметафосфат натрия  $(NaPO_3)_6$ . Действие полифосфатов эффективно при соответствующей концентрации ингибитора, аэрации водного раствора и присутствии в воде ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  при pH от 5 до 7 и температуре ниже 100 °С. Пресные воды и воды, содержащие хлориды, обрабатывают обычно ингибиторами с концентрацией от 0,5 до 100 мг/л, чаще — 10 мг/л. Полифосфаты эффективны также в морской воде (400 мг/л).

Ионы двухвалентных металлов, например цинка, кальция, обеспечивают более действенную защиту полифосфатами.

Полифосфаты защищают поверхность металла, образуя на ней непроницаемую защитную пленку. В присутствии  $Ca^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на катодных участках осаждаются фосфаты кальция и железа, образующие непроницаемую защитную пленку из  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  и др.

Защитные концентрации некоторых неорганических ингибиторов в 0,1 н растворе  $Na_2SO_4$  для стали даны в табл. 9.15.

Органические ингибиторы смешанного действия чаще используются для защиты металлов от коррозии в кислых средах [8].

Таблица 9.15

Защитные концентрации неорганических ингибиторов в 0,1 н  $Na_2SO_4$  для стали

Ингибитор	Защитная концентрация, моль/л	Ингибитор	Защитная концентрация, моль/л
$NaCrO_4$	0,062	$NaOH$	0,125
$LiCrO_4$	0,046	$Na_2CO_3$	0,075
$NH_4CrO_4$	0,052	$NaHCO_3$	0,357
$K_2Cr_2O_7$	0,068	$Na_3PO_4$	0,026
$Na_2MoO_4$	0,068	$Na_2HPO_4$	0,055
$NaVO_3$	0,245	$NaH_2PO_4$	Не защищает
$NH_4VO_3$	0,427	$Na_2BO_3$	0,314
$Na_3VO_4$	0,100	$Na_2SiO_3$	0,021
$KMnO_4$	0,126	$Na_2WO_4$	0,060
$NaNO_2$	0,145	$C_6H_5COONa$	0,210

## Список литературы

1. Бибииков Н. Н., Люблинский Е. Я., Поварова Л. В. Электрохимическая защита морских судов от коррозии. Л.: Судостроение, 1971. 256 с.
2. Зрунек М. Противокоррозионная защита металлических конструкций: Пер. с чешского/Под ред. А. А. Герасименко. М.: Машиностроение. 1984. 136 с
3. Морская коррозия. Справочник/Под ред. Л. Л. Шрейера М.: Металлургия, 1981. 632 с.
4. Орлов В. А. Цинксиликатные покрытия. М.: Машиностроение, 1984. 112 с.
5. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. М.: Мир, 1982. 517 с.
6. Саакян Л. С., Ефремов А. П. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. М.: Недра, 1982. 224 с.
7. Судовые покрытия: Справочник. Л.: Судостроение, 1982. 200 с.
8. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов Справочник. Л.: Химия, 1975. 409 с.
9. Техника борьбы с коррозией/Пер. с польск. Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашновский, А. Видуховский. М.: Химия, 1980. 221 с.

## Глава 10

### Защита от коррозии при воздействии микроорганизмов

#### 10.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм. Воздействующие факторы

Микробиологическая коррозия (далее биокоррозия) — это процесс коррозионного разрушения металла в условиях воздействия микроорганизмов. Часто инициирование процессов электрохимической коррозии металлов связано с жизнедеятельностью бактерий и грибов. Биокоррозию можно рассматривать как самостоятельный вид коррозии наряду с такими, как морская, атмосферная, грунтовая, контактная и т. п. Однако чаще она протекает совместно с атмосферной или почвенной, в водных растворах или в неэлектролитах, инициирует и интенсифицирует их [9]. Идентифицирование биокоррозии, особенно на ранних стадиях ее развития, возможно при проведении целенаправленных биохимических исследований.

## Список литературы

1. Бибииков Н. Н., Люблинский Е. Я., Поварова Л. В. Электрохимическая защита морских судов от коррозии. Л.: Судостроение, 1971. 256 с.
2. Зрунек М. Противокоррозионная защита металлических конструкций: Пер. с чешского/Под ред. А. А. Герасименко. М.: Машиностроение. 1984. 136 с
3. Морская коррозия. Справочник/Под ред. Л. Л. Шрейера М.: Металлургия, 1981. 632 с.
4. Орлов В. А. Цинксиликатные покрытия. М.: Машиностроение, 1984. 112 с.
5. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. М.: Мир, 1982. 517 с.
6. Саакиян Л. С., Ефремов А. П. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. М.: Недра, 1982. 224 с.
7. Судовые покрытия: Справочник. Л.: Судостроение, 1982. 200 с.
8. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов Справочник. Л.: Химия, 1975. 409 с.
9. Техника борьбы с коррозией/Пер. с польск. Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашновский, А. Видуховский. М.: Химия, 1980. 221 с.

## Глава 10

### Защита от коррозии при воздействии микроорганизмов

#### 10.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм. Воздействующие факторы

Микробиологическая коррозия (далее биокоррозия) — это процесс коррозионного разрушения металла в условиях воздействия микроорганизмов. Часто инициирование процессов электрохимической коррозии металлов связано с жизнедеятельностью бактерий и грибов. Биокоррозию можно рассматривать как самостоятельный вид коррозии наряду с такими, как морская, атмосферная, грунтовая, контактная и т. п. Однако чаще она протекает совместно с атмосферной или почвенной, в водных растворах или в неэлектролитах, инициирует и интенсифицирует их [9]. Идентифицирование биокоррозии, особенно на ранних стадиях ее развития, возможно при проведении целенаправленных биохимических исследований.

Биокоррозия — характерный процесс разрушения металла оборудования в промышленности. Биоповреждениям подвержены подземные сооружения, метро, оборудование нефтяной промышленности, топливные системы самолетов, трубопровод при контакте с почвой и водными средами, элементы конструкций машин, защищенные консервационными смазочными материалами и лакокрасочными покрытиями. Анализ показывает (табл. 10.1), что проблема защиты металлоконструкций от биоповреждений и биокоррозии имеет межотраслевое значение.

Коррозионные эффекты при участии микроорганизмов аналогичны другим видам коррозии. Например, подобно локальной сосредоточенной коррозии в результате биоповреждений образуются блестящие или шероховатые плоские малозаметные углубления, особенно под шламом или тонкими окисными пленками, а также раковины различной глубины под слоем продуктов коррозии. Характерные признаки биоповреждений различных материалов приведены в табл. 10.2.

Биокоррозию подразделяют на бактериальную, протекающую в водных средах при наличии особого вида бактерий (в почве, воде, топливе), микологическую (грибную) — в атмосферных условиях, при контакте с почвой, при увлажнении поверхности, при наличии загрязнений, спор, мицелия и продуктов жизнедеятельности грибов. Возможен вид биокоррозии при совместном и попеременном действии указанных микроорганизмов, актиномицетов, дрожжей.

Микроорганизмы могут воздействовать на металлы с высокой коррозионной стойкостью. Присутствие микробов в растворах нейтральных солей средних концентраций приводило к катастрофическим разрушениям оборудования из кислотоупорных сталей, алюминиевых сплавов, свинца.

**Бактериальная коррозия** может происходить при 6 ... 40 °С, рН = 1 ... 10,5 в присутствии органических и неорганических веществ, включающих элементы: углерод, серу, азот, фосфор, калий, железо, водород, кислород и др.

Разрушение металла происходит по следующим причинам, непосредственно или косвенно связанным с жизнедеятельностью бактерий: на поверхности металла образуются различные электрохимические концентрационные

## Сведения о биокоррозии оборудования и сооружений

Объекты	Коррозия	Основные группы микроорганизмов
Трубопроводы, теплообменники буровые установки, резервуары, оборудование переработки нефти и газа	Локальная неравномерная язвками и питтингами	Сульфатовосстанавливающие и другие бактерии
Конденсаторы, теплообменники, оборудование систем водоснабжения химической и перерабатывающей промышленности	То же	Железобактерии и др
Оборудование топливных систем, двигатели, несущие поверхности, особенно вблизи систем заправки летательных аппаратов	Локальная, расслаивающая и язвенная	Сульфатовосстанавливающие и другие бактерии
Подводные поверхности судов, теплообменное оборудование, емкости танкеров	Локальная язвенная	Морские обрастатели, бактерии
Здания, мосты, другие строительные сооружения	Неравномерная металлов и бетона	Грибы, бактерии
Металлические и железобетонные конструкции энергетических сооружений	То же	То же
Система водного охлаждения турбин электростанций	Локальная язвенная	Железобактерии и др
Системы канализации и водоснабжения промышленного и коммунального назначения	То же	То же
Медицинская техника	Локальная питтинговая	Бактерии, грибы, актиномицеты
Изделия, приборы электронной, электротехнической, радиотехнической промышленности	То же, избирательная, контактная	То же
Оборудование, строительные конструкции микробиологической промышленности	То же	Бактерии, грибы
То же, пищевой промышленности	»	То же
Строительные сооружения и техника сельского хозяйства	Неравномерная металлов и бетона	»

Таблица 10.2

**Характерные признаки биоповреждений**

Материал	Характерные признаки биоповреждений	Микроорга- низмы
Металл, сплав, метал- лопокрытие	Шероховатые, малозаметные углубле- ния, иногда под шламом и тонким на- летом продуктов коррозии, язвенные углубления кратерообразной формы, иногда сквозные с обильным налетом продуктов коррозии; черная сухая корка или пастообразное вещество с белыми или серыми включениями	Бактерии, грибы, продукты их жизне- деятель- ности
Полимер	Потускнение поверхности, потеря глянца, иногда обесцвечивание или появление цветных пятен; тонкие, ед- ва заметные визуалью налеты увлаж- ненных участков; визуалью заметные налеты мицелия (порошкообразные, сетчато переплетенные, клочковатые скопления) на отдельных участках поверхности; изменение диэлектриче- ских свойств электроизоляционных материалов снижение механической прочности; потери герметичности про- кладочных материалов; набухание и изменение формы деталей; затверде- вание, охрупчивание, растрескивание и выкрашивание материалов	Бактерии, актиноми- цеты, грибы
Лакокрасоч- ное покрытие (ЛКП)	Пятна на поверхности, образование бугристости; визуалью заметный на- лет, развитие микроорганизмов внут- ри пленки и под ней; изменение физико- механических свойств покрытия (потеря эластичности, прочности, вздутия, отслаивания, растрескива- ние); образование и накопление про- дуктов коррозии под пленкой (рН вод- ной вытяжки до 1); сквозные питтин- ги в пленке покрытия	То же
Эластомеры, каучук, резина	Потускнение поверхности, слизистые пятна, пигментация, специфический запах; сетка мелких трещин с поверх- ностным налетом темного цвета; налет (порошкообразного и войлочного) ми- целия грибов, визуалью заметного; снижение герметизирующих свойств уплотнительных материалов, сниже- ние диэлектрических свойств электро- изоляционных материалов; набухание и изменение формы деталей	»

Материал	Характерные признаки биоповреждений	Микроорганизмы
Строительный материал (древесина, камень, бетон, кирпич, связующие) Топливо, масло, горюче-смазочный материал (ГСМ), специальная жидкость, технологическая добавка органической природы	Появление цветных пятен; визуально заметный налет (порошкообразный и войлочный); снижение механической прочности материалов; размягчение и раскрашивание материалов  Рыхлые налеты, отличающиеся по цвету и консистенции в поверхностных слоях смазочного материала, в объеме топлива или на границе раздела водного и топливного слоев; расслоение жидких продуктов, помутнение, выпадение осадков; образование стойких эмульсий, снижение эксплуатационных свойств продуктов, налеты коррозии на поверхностях элементов металлоконструкций, контактирующих с ГСМ	Бактерии, грибы, актиномицеты и другие обростатели Бактерии различных видов, реже — грибы и актиномицеты

элементы; в растворе или на поверхности металла создаются агрессивные химические соединения; изменяются электрохимические потенциалы среды в связи с изменением концентрации кислорода в растворе.

Бактерии быстро размножаются и легко приспосабливаются к изменяющимся физическим, химическим и биологическим условиям среды. Последнее объясняется тем, что они могут адаптивно образовывать ферменты, необходимые для трансформации питательных сред.

Микроорганизмы, использующие в качестве источника энергии неорганические вещества, выделяют в особую группу литотрофных бактерий [2]. К таким бактериям относят:

водородные, окисляющие водород с образованием воды; нитрифицирующие, окисляющие аммиак до азотной кислоты (*Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrobacter*);

тионовые, окисляющие сероводород до элементарной серы, откладываяющейся внутри клеток, или элементарную серу до серной кислоты (*Thiobacillus thiooxidans*) или сернокислое закисное железо до окисного в кислой среде (*Th. ferrooxidans*);

железобактерии, окисляющие закисное железо до окисного (*Gallionella*) и др. в нейтральных средах;

метанообразующие, стимулирующие природный синтез метана из углекислоты и водорода в анаэробных условиях;

сульфатовосстанавливающие (СВВ), жизнедеятельность которых происходит за счет процесса восстановления сульфатов до сероводорода, нуждаются в органических веществах, например, углеводородах; СВВ — основные разрушители нефти и нефтепродуктов, существенен их вклад и в биокоррозию металлов (*Desulfovibrio desulfuricans*, *D. Vulgaris*, *D. sabexigenes*, *D. gigas*, *D. africans*, *D. thermophilus*, и *Desulfotomaculum* четырех видов);

нитратвосстанавливающие, вызывающие в почве процесс денитрификации — восстановления окисленных форм азота по схеме: нитрат — нитрит — азот — аммиак (*Thiobacillus denitrificans* и др.).

Литотрофные микроорганизмы принимают прямое участие в образовании полезных ископаемых (самородная сера, селитра, пирит, газ). Эти же микроорганизмы участвуют в разрушении металлоконструкций, стимулируя процессы перехода и разрушения полимерных и неорганических материалов, образуя агрессивные среды.

Сведения об условиях жизнедеятельности некоторых бактерий, представляющих опасность для металлоконструкций, даны в табл. 10.3. Обычно в коррозионном процессе участвуют бактерии многих видов, совместно обуславливающие коррозию. При этом анаэробные условия часто могут быть созданы деятельностью аэробных бактерий. При аэрации почвы восстанавливающие бактерии погибают, а окисляющие развиваются.

В природе аэробные и анаэробные бактерии существуют совместно. В почве наиболее интенсивная коррозия наблюдается в болотистых местах ( $pH = 6,8 \dots 7,8$ ), насыщенных органическими остатками с пониженным содержанием кислорода. Поверхность конструкций, имеющих значительную протяженность (трубопровод), становится анодной по отношению к участкам, контактирующим с более аэрированной почвой, и коррозия ускоряется. В анодных зонах возможно окисление гидроакиси железа железобактериями.

Бактерии могут инициировать коррозию меди, свинца и других металлов с образованием сульфидов. Процессы

Таблица 10.3

## Характеристика некоторых бактерий — стимуляторов коррозии металлов

Название	Отношение к кислороду воздуха	Субстрат воздействия	Главные конечные продукты	Место обитания	Активный при pH	Оптимальная температура, °C
Железобактерии (например, <i>Leptothrix</i> , <i>Crenothrix</i> )	Аэробы	$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_3$ $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Застойные и текущие воды с органическими веществами и солями железа	4 ... 10	24 (пределы 5 .. 40)
Железоокисляющие бактерии (например, <i>Ferrobac. ferrooxidans</i> )	Аэробы	Fe	Соли $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , включающие $\text{SO}_4^{2-}$ и др.	Почвы, содержащие пирит, рудники	1,4 ... 7	Окружающей среды
Нитрифицирующие бактерии (например, <i>Nitrosomonas</i> )	Аэробы	$(\text{NH}_4)^+$	$\text{NO}_3^-$	Почва	7,5 ... 8,0	25 ... 30

Продолжение табл 10.3

Название	Отношение к кислороду воздуха	Субстрат воздействия	Главные конечные продукты	Место обитания	Активны при pH	Оптimum температуры, °C
Нитратвосстанавливающие бактерии (например, <i>Nitrococcus denitrificans</i> )	Факультативные анаэробы	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$ ( $\text{NH}_4$ ) <sup>+</sup>	Почва, воды, содержащие органические вещества и нитраты	7 ... 7,5	27
Сульфатвосстанавливающие бактерии (например, <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> )	Анаэробы	$\text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{S}$	Пресная и морская воды, грязи, нефтяные скважины, почва, подземные воды	6 ... 7,5 (пределы 5 ... 9)	25 ... 30; для термофилов 55 ... 65
Сероокисляющие бактерии (например, <i>Thiobacillus thiooxidans</i> )	Аэробы	$\text{S}^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	S; $\text{SO}_4^{2-}$	Грязи, почва, сточные воды, речная и морская воды	7 ... 0,5	Пределы 18 ... 37

бактериальной коррозии при участии упомянутых видов бактерий приведены в работе Литвиненко С. Н. [12].

Электрохимическая коррозия металлов происходит при деполяризации локальных элементов. В аэробных условиях процесс идет при участии кислорода воздуха (анодное растворение стали, катодная деполяризация и образование продуктов коррозии). В условиях анаэробноза процесс коррозии, казалось бы, должен прекратиться после поляризации локальных элементов. Однако при участии бактерий имеет место и анаэробная коррозия.

Установлено, что гидрогеназоактивный штамм сульфатвосстанавливающих бактерий является эффективным катодным деполяризатором при анаэробной коррозии алюминиевых сплавов. Скорость бактериальной коррозии на два порядка выше, чем в контрольном стерильном опыте.

Механизм коррозии алюминиевых сплавов можно представить следующим образом (рис. 10.1) [10].

На поверхности алюминиевых сплавов образуются вздутия. В них были обнаружены микроорганизмы. Доминирующим был вид *Ps. aeruginosa*. Этот вид бактерий, а также гриб *Cladosporium* создают анаэробные условия и благодаря потреблению кислорода образуют продукты питания для СВБ. Анаэробная зона под вздутием становится анодом. Зона по краям вздутия — катодом. При анодном растворении образуется  $Al^{3+}$ . На катоде происходит образование атомарного водорода, который используют СВБ. Кроме этого, последние могут катодно деполяризовать алюминий. Образующийся сероводород реагирует с  $Al^{3+}$  с образованием сульфида  $Al_2S_3$ .

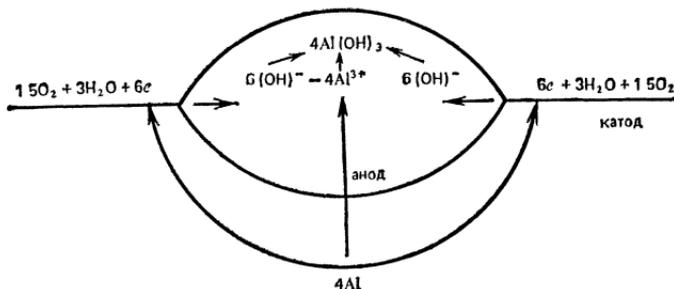
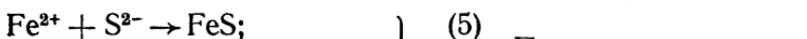
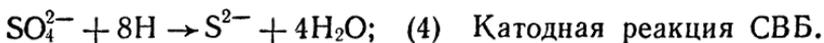
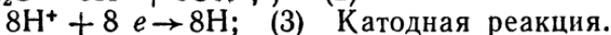
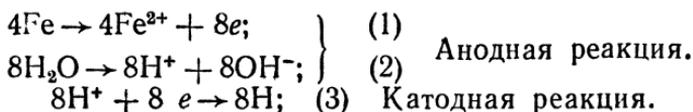


Рис. 10.1. Схема бактериальной коррозии алюминия *Ps. aeruginosa* и СВБ

Аналогично действие СВБ в отношении сталей:



Суммарно.

Выпадающий при развитии бактерий сульфид железа может также способствовать усилению процесса коррозии.

Изучение катодной поляризации стали в бактериальной среде, восстанавливающей сульфаты, показало, что могут существовать два механизма деполяризации. Ферментативный и деполяризация катода твердым сульфидом железа. По данным некоторых исследований, сульфидный механизм — основной в бактериальной коррозии стали.

В накопительных культурах СВБ, выделенных из пластовых вод месторождений нефти Азербайджана, происходит ускорение процесса коррозии углеродистых сталей в результате воздействия биогенного сероводорода.

Исследование кинетики коррозии стали Ст3 в средах, содержащих СВБ и сероводород, показало, что процесс коррозии стимулируется анодной реакцией при воздействии продуктов жизнедеятельности бактерий. В стерильной среде, содержащей сероводород (до 500 мг/л), скорость коррозии незначительна. Это объясняется, вероятно, образованием прочной адгезионной пленки сульфида железа. Продукты метаболизма СВБ разрыхляют эту пленку и таким образом ускоряют процесс коррозии. Целесообразно применение ингибиторов-бактерицидов для одновременного торможения развития и предотвращения процесса электрохимической коррозии металлов [4].

Высокая коррозионная активность СВБ связана с интенсификацией катодного процесса, обусловленного потреблением атомарного водорода по важнейшей для микроорганизмов реакции (4). Сульфид-ионы, образующиеся по этой реакции, могут ускорять развитие коррозии,

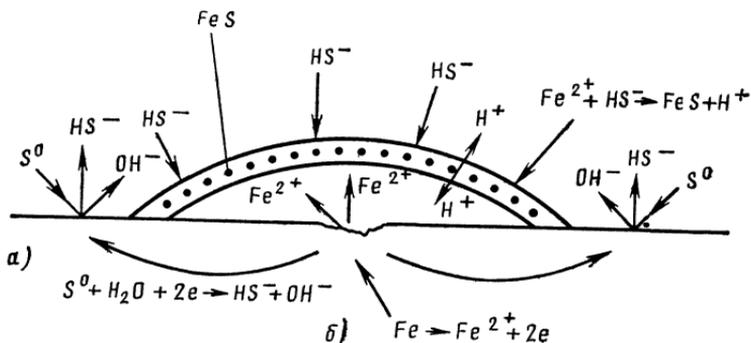


Рис. 10.2. Схема бактериальной коррозии стали в присутствии СВБ:  
а — катодная; б — анодная реакция

однако в деаэрируемых нейтральных растворах в присутствии СВБ этого не происходит ( $V_6 = 0,12$  мкм/год). Скорость коррозии существенно возрастает в присутствии элементарной серы. Предположительно, последняя выполняет роль, аналогичную растворенному кислороду в аэрируемых электролитах. Течение процесса зависит от скорости диффузии элементарной серы к поверхности металла, т. е. от интенсивности перемешивания раствора. При отсутствии последнего сера распределяется неравномерно, и возникает питтинг (рис. 10.2).

В начальной стадии развития питтинга происходит связывание ионов сульфид-анионами в нерастворимый сульфид железа, который экранирует анодную зону от раствора. Образование сульфида сопровождается накоплением ионов  $H_3O^+$ , т. е. подкислением электролита внутри питтинга. Концентрация серы в анодной зоне снижается, а на катодных участках возрастает. Это приводит к интенсификации катодного процесса, и развитие питтинга происходит автокаталитически.

Увеличение числа бактерий сдвигает потенциал стального электрода в отрицательную сторону на 50 ... 70 мВ. Затем наблюдается смещение потенциала к положительным значениям (рис. 10.3, табл. 10.4).

Механизм реакции меняется при переходе от одной фазы развития бактерий к другой. В период развития бактерий (рис. 10.4) происходит деполяризация анодных и катодных процессов. С понижением бактериологического воз-

Таблица 10.4

Влияние электродного потенциала на развитие коррозии

Приэлектродный потенциал, В	Среда	Коррозия
+0,6 ... +0,4	Аэробная, pH > 6,5	Нет
+0,6 ... +0,4	Аэробная, pH < 6,5	Есть
+0,4 ... +0,2	Анаэробная	Слабая
+0,2 ... +0,1	»	Средняя
+0,1 ... -0,1	»	Сильная

действия поляризации вновь увеличивается, и образующийся сульфид железа тормозит анодный процесс. Значение pH при этом сдвигается от 7 .. 7,2 до 7,8 .. 8.

Дальнейшее превращение сульфидов FeS<sub>1, 2, 3, 4</sub> в Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> сопровождается большими внутренними напряжениями, приводящими к разрушению пленки сульфидов и обнажению поверхности металла.

Многие микроорганизмы, обладающие гидрогеназной активностью в анаэробных условиях, стимулируют про-

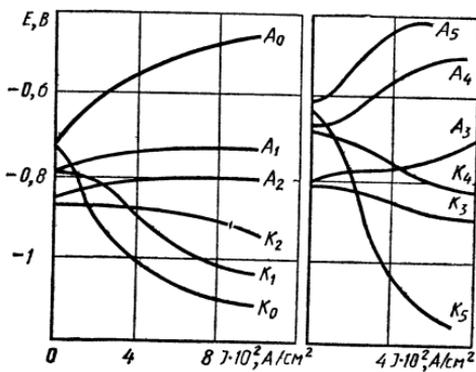
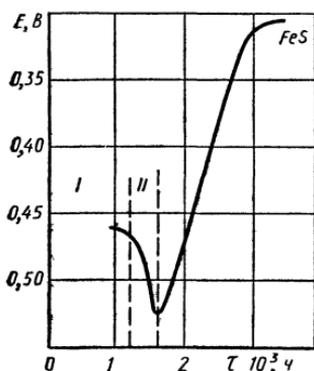


Рис. 10.3. Изменение потенциала стали Ст3 в результате воздействия микроорганизмов:

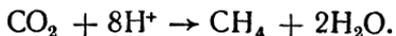
I — до посева бактерий (относительно водородного электрода); II — после посева

Рис. 10.4. Поляризационные кривые стали Ст3 в среде СВБ (относительно каломельного электрода):

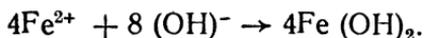
0, — стерильно; 1, 2, 3, 4 — после посева и выдержки в течение 4, 6, 8 и 20 суток соответственно; 5 — после окончания испытаний; К — катодные; А — анодные кривые

цесс коррозии. Метановые бактерии воздействуют на металл как деполяризаторы по схеме:

Деполяризация микробами



Продукт коррозии



Железо может окисляться гетеротрофами (*E. coli*, *Bac. megoterium*, *Serratia marcescens*, *Salmonella typhimurium*) в присутствии нитратов. Гетеротрофы используют водород и восстанавливают нитраты. Таким образом бактерии участвуют в реакции деполяризации, стимулируя коррозию.

Железобактерии окисляют железо от трехвалентного, участки труб под осадком  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в присутствии кислорода становятся анодными, и процесс локальной коррозии ускоряется.

Изучалось влияние аэробной микрофлоры в речной воде на скорость коррозии  $V_6$  [3]. Появление нового деполяризатора — микроорганизмов — стимулирует процесс коррозии в связи с накоплением ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в продуктах метаболизма:

$n$ , млн. клеток/мл	0	2	6	10	12	14
$V_6$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	0,062	0,066	0,072	0,075	0,074	0,057

Затем при возрастании концентрации бактерий ( $n$  более  $10^7$  клеток/мл) скорость коррозии уменьшается в результате потребления кислорода и выделения углекислого газа аэробными бактериями. Кроме того, колонии микроорганизмов на металле образуют фазовые слои, препятствующие диффузии кислорода к поверхности металла. Такие слои не являются сплошными, поэтому равномерная коррозия может перейти в более опасный вид — локальную коррозию. Скорость  $v$  коррозии во времени снижается:

$\tau$ , сут	0,5	2	3	4	7	9
$v$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	1	0,61	0,4	0,24	0,21	0,17
$V_6$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	0,9	0,64	0,55	0,42	0,38	0,34

Однако при наличии микрофлоры она остается в 1,5 ... .. 2 раза выше, чем в стерильной воде.

В этих условиях микроорганизмы способствуют сдвигу потенциала в сторону электроотрицательных значений более чем на 150 мВ, стимулируя процесс коррозии. В результате биокоррозии элементы конструкции оборудования ГЭС (затворы, напорный трубопровод, камеры гидротурбин, каркас градирен, трубопровод водоподающих и дренажных систем, теплообменная аппаратура), выполненные из углеродистых сталей, имели следующие повреждения: отложения толщиной до 15 мм и диаметром до 25 мм, под которыми были язвы глубиной до 3 мм. При большом числе таких повреждений снижались прочностные характеристики конструкций.

Детальное изучение повреждений показало, что в состав продуктов коррозии входили гидроокиси железа в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -форме, а также окись-закись железа, карбонат кальция, окись кремния и органические вещества. Обнаружены железомарганцевые бактерии родов *Ochrobium*, *Lepthotrix*, *Siderocapsa*, *Metallogenium*, *Coulococcus*, *Hygromicorobium*, *Gallionella*, *Pseudomicrobium*, *Seliberia*.

Каждое водохранилище имеет определенный состав микробиоценозов и поэтому механизм коррозии весьма сложен. В сточных водах химических производств обнаружены бактерии, стимулирующие биоповреждения оборудования и сооружений. Наибольший коррозионный эффект вызывают тионовые бактерии (потери от коррозии увеличиваются на порядок и достигают 0,12 г/(м<sup>2</sup>·ч)) [5]. Результаты исследований коррозии легированных сталей в культуральной жидкости *Brevibacterium Sp.*, представляющей собой белково-витаминный концентрат с содержанием лизина 24,9 г/л, подкисленный серной кислотой до pH = 2, приведены в табл. 10.5.

Наиболее интенсивной коррозии подвергается сталь 12X13Г18Д, легированная марганцем и медью, наименьшей — аустенитная сталь 12X18Н10Т. Селективное растворение происходит за счет комплексообразования хрома и никеля с органическими кислотами, аминокислотами, сульфолипидами и др. (это выявлено при атомно-абсорбционных исследованиях культуральной жидкости после коррозионных испытаний [4]).

Эксперименты на стали 10ХСНД в культуральной жидкости бактерий *Th. thiooxidans* подтверждают указанный механизм разрушения легированных сталей. В пользу

Коррозия сталей в среде *Brevibacterium Sp*

Сталь	Средняя скорость коррозии, $\times 10^{-2}$ г/(дм <sup>2</sup> × X сут)	Коррозия
12Х20Н2Т	11,25	Межкристаллитная Равномерная Язвенная Питтинговая
12Х13Г18Д	5513,69	
09Г2С	178,40	
12Х18Н10Т	3,20	

этого свидетельствуют также результаты сравнительных испытаний образцов из стали Ст3, скорость коррозии которых на порядок ниже [8].

В подземной коррозии труб и повреждениях изоляционных покрытий основное участие принимают бактерии. В почве, вблизи поверхности трубопровода, защищенного различными полимерными покрытиями, обнаружены *Pleomorphic rods*, *Pseudomonas acruginosa*, *Micrococcus parabifinae* и другие бактерии.

Исследования показали, что биокоррозия возникает в результате воздействия СВБ. Состав топлива, наличие влаги, pH, температура в топливных баках способствовали развитию этих микроорганизмов. В бензобаках обнаружили ассоциации аэробных бактерий, образующих слизь, и анаэробных СВБ.

Стимулируют коррозию и представители родов *Bacillus*, *Flavobacterium* и *Pseudomonas*, которые преобладают в среде, состоящей из разбавленной водой пищевых отходов. Коррозионные повреждения нижней части фюзеляжа самолетов под кухней приводили к авариям.

**Микологическая (грибная) коррозия** — разрушение металлов и металлических покрытий при воздействии агрессивных сред, формирующихся в результате жизнедеятельности микроскопических (несовершенных, плесневых) грибов. Эта коррозия — частный случай биоразрушения материалов конструкции в специфических условиях эксплуатации.

В отличие от бактерий мицелиальные грибы непосредственно коррозию не вызывают. Поражения возникают

В процессе жизнедеятельности гриба на негрибостойких материалах (ЛКП, топливе, загрязнениях поверхности металла органического характера)

Известно несколько сотен видов грибов, способных вызывать повреждения разных субстратов, в том числе металлов и покрытий. Перечень тестов культур по стандартам включает до 20 видов (табл. 10.6). С учетом же рекомендованных для испытаний материалов в различных отраслях промышленности, исходя из специфики эксплуатации, этот перечень может быть значительно расширен.

К субстратам, подверженным грибному разрушению, относят металлы, металлические и неорганические покрытия, целлюлозу, материалы и изделия на ее основе (картон, бумагу и т. п.), полимерные материалы и по-

Таблица 10.6

Тест культуры грибов — биоагентов

Вид грибов рекомендуемых для испытания по ГОСТ 9 048—75 ... 9 053—75	Материалы				Изделия		
	Полимеры	Лакокрасочные покрытия	Масла и смазочные материалы	Стекло	не имеющие деталей из дерева и бумаги	имеющие детали из дерева и бумаги	включающие оптику
<i>Aspergillus niger</i>	+	+	+	-	+	+	+
<i>A. terreus</i>	+	+	-	+	+	+	+
<i>A. penicilloides</i>	-	-	-	+	-	-	+
<i>A. flavus</i>	+	-	-	-	-	-	-
<i>Aureobasidium pullulans</i>	-	-	-	-	+	+	-
<i>Paecilomyces varioti</i>	+	-	-	+	+	+	+
<i>Penicillium martensii</i>	-	+	-	-	-	-	+
<i>P. funiculosum</i>	+	-	-	-	+	+	-
<i>P. ochrochloron</i>	-	+	-	-	+	+	+
<i>P. brevicompactum</i>	-	+	-	-	-	-	+
<i>P. chrysogenum</i>	+	+	+	+	-	-	-
<i>P. cyclospium</i>	+	-	-	-	-	-	-
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>	-	-	-	+	+	+	+
<i>Trichoderma viride</i>	+	+	+	-	+	+	+
<i>Chaetomium globosum</i>	+	-	+	-	-	+	-
<i>Alternaria alternata</i>	-	+	-	-	-	-	-
<i>Fusarium moniliforme</i>	-	+	-	-	-	-	-
<i>Cladosporium resinae</i>	-	-	+	-	-	-	-

крытия, клеи различных составов, эластомеры, например природную и синтетическую резину, натуральную и искусственную кожу, лакокрасочные покрытия, нефтепродукты (смазочные материалы, масла, горючее), строительные материалы (бетон, камень, связующее, стекло, кремний-органические материалы, дерево, асфальт) и т. п. [14].

Известны грибы-разрушители преимущественно определенных субстратов. Например, порчу авиационных топлив часто вызывает *Cladosporium resinae*, повреждения полимерных материалов — *Penicillium*, *Aspergillus Phizopus* sp и др. Гриб *Cl. resinae* — причина разрушения хранилищ нефтепродуктов. Установлено, что развитие гриба начинается в водной фазе по границе раздела водной и топливной фаз.

Содержание воды в нефтепродуктах в концентрации  $1 : 10^4$  достаточно для начала заселения микроорганизмов. Вода может появляться и накапливаться в емкостях с нефтепродуктами при их хранении и транспортировке за счет конденсации, негерметичности и по другим причинам.

Коррозия топливных баков самолетов в результате сочетания обводнения топлив и загрязнения хлоридами, продуктами коррозии, ПАВ, микроорганизмами, механическими частицами носит сосредоточенный характер и наблюдается на дне баков. Происходит также коррозия и забивка фильтров насосов, топливомеров, топливопроводов. Эффект возрастает по мере накопления воды, загрязнений и микроорганизмов.

Биоповреждения материалов эксплуатирующихся машин и сооружений грибами представляет большую опасность. Они могут снизить прочностные, электроизоляционные и другие свойства материалов и покрытий, стимулировать коррозию металлов. Видовое многообразие грибов, их высокая приспособляемость к условиям обитания приводят к тому, что объем повреждаемости ими материалов значительно превышает объем, стимулируемый бактериями.

Если для развития сульфатвосстанавливающих, метанообразующих и железобактерий необходимы специальные условия, то для микрогрибов достаточно незначительного загрязнения и временного повышения влажности воздуха, и на поверхности конструкции образуется колония.

Повреждения грибами имеют характерные признаки и особенности. Грибы не содержат хлорофилла и по способу питания относятся к гетеротрофам, т. е., как и гетеротрофные бактерии, потребляют углерод из готовых органических соединений, в том числе из ядов (цианидов, фенола и др.). Размножение грибов происходит разрастанием гиф и спор.

Воздушные среды, содержащие углекислоту, аммиак, этиловый спирт и другие вещества, могут стимулировать развитие отдельных видов грибов. Основной фактор, способствующий развитию грибов, — вода, которая составляет главную часть клеточного тела гриба. Пылевидные частицы, оседающие на поверхности изделия, обычно содержат споры грибов и органические соединения, необходимые для питания грибницы. Эти частицы гигроскопичны и сохраняют влагу на поверхности материала. Большое влияние на прорастание спор оказывает температура. Температурный интервал жизнедеятельности грибов достаточно широк (0 ... +45 °С), при этом каждый вид грибов имеет свой температурный оптимум. Некоторые грибы способны развиваться и при более высоких (термофилы) или более низких (психрофилы) температурах. Отрицательное влияние на рост грибов оказывает движение воздуха, которое препятствует оседанию спор на поверхности материала и повреждает мицелий. Значительное увеличение или уменьшение рН также неблагоприятны для развития грибов.

Особую опасность представляют грибы — продуценты кислот. Они могут стимулировать процессы коррозии. К сильным кислотообразующим относят грибы рода *Aspergillus* и др. В табл. 10.7 приведены результаты испытаний влияния мицелиальных грибов на коррозию стали, латуни, алюминия. Для испытания использовали смесь семи видов грибов: *Aspergillus niger*, *Afamstelodami*, *Pezizolopium*, *P. breviscompactum*, *Paecilomyces varioti*, *Stachylitrus actra*, *Chaetomium globosum*.

В большинстве случаев *Aspergillus niger* подавляет развитие других видов.

Развитие микологической коррозии схематично можно подразделить на четыре стадии:

прорастание спор (конидий) или вегетативных элементов гриба с учетом адаптивных возможностей культуры,

Влияние грибов на коррозию металлов

Материал	Образец	Изменение массы образца г/(м сут)	
		Жидкая питательная среда	Твердая питательная среда
Сталь	Контрольный	0,005	0,027
	Опытный	0,009	0,030
Латунь	Контрольный	0,149	0,057
	Опытный	0,449	0,148
Алюминий	Контрольный	0,268	0,034
	Опытный	0,690	0,124

стимулирующей на первых этапах преимущественно контактный обмен;

развитие мицелия с последующим формированием визуально наблюдаемых колоний гриба; локальное накопление, проявление активности вторичных метаболитов, в частности органических кислот;

развитие коррозионных процессов; разрушающее действие гидролаз и оксидоредуктаз на полимеры; появление градиентов концентрации акцепторов электронов (кислорода);

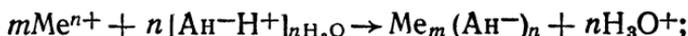
обильное спорообразование грибов, коррозионные повреждения (локальные или сплошные) резко выражены; на металлах возникает катодная (анодная) деполяризация.

Воздействие грибов на металл можно представить двумя актами: первичный — внедрение гиф гриба в доступные участки поверхности образца. Здесь имеют значения состояние поверхности, качество защитных покрытий, наличие предварительного повреждения за счет атмосферной коррозии, контакт с материалами, являющимися питательным субстратом для грибов, и вторичный — действие на металл продуктов метаболизма, в особенности органических кислот. Причина повышения скорости коррозии — облегчение в присутствии грибов активирования защитных и пассивных пленок. Виды грибов, наиболее часто стимулирующих коррозию: *Aspergillus niger*, *A. amstelodamii*, *A. fumigatus*, *A. flavus*, *Penicillium cyclopium*,

*P. brevi-compactum*, *Trichoderma lignorum*, *Alternaria sp.*, *Stemphyllium sp.*, *Aureobasidium pullulans*, *Cladosporium herbarum*, *Spondilocladium fumosum*, *Fusarium sp.*, *Verticillium sp.*, *Botriotrichum pullulifera*.

Несовершенные грибы (аэробные гетеротрофы) стимулируют коррозию металлов следующим образом.

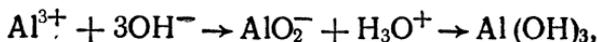
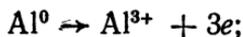
1. Действием органических кислот, продуцируемых грибами, по реакциям:



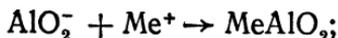
В зависимости от количества продуцируемых кислот несовершенные грибы можно разделить на три группы: грибы *P. chrysogenum*, *A. niger*, *A. oryzae*, выделяющие большое количество органических кислот (щавелевую, фумаровую, янтарную, малеиновую, яблочную, лимонную, глюконовую, винную, молочную); продуцирующие небольшое количество кислот; большинство грибов, из рода *Aspergillus*, *Penicillium* и *Trichoderma*; грибы *Mucor sp.*, *Alternaria tenuis*, выделяющие ничтожно малое количество кислот.

Органические кислоты, продуцируемые грибами, повышают агрессивность среды, стимулируя процессы коррозии металлов и деструкцию полимеров, и служат источником углерода для дальнейшего развития микроорганизмов.

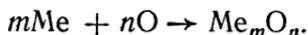
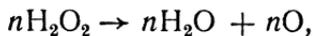
2. Действием щелочной среды, создаваемой грибами:



или



3. Действием окисленных ферментов с выделением перекиси водорода, а затем атомарного кислорода при ее разложении:



Продукты коррозии, в свою очередь, стимулируют процесс разложения перекиси водорода.

Ферменты, выделяемые грибами, — мощный фактор биоповреждений металлоконструкций. К таким ферментам относят оксидоредуктазы (каталаза, пероксидаза, полифенолоксидаза) и эстеразы (фосфаталазы, липазы). Продукты преимущественно определенного вида ферментов разрушают ряд материалов и покрытий: продуценты липазы — резины, битумы; продуценты дегидрогеназы, каталазы, пероксидазы — строительные материалы; фосфатазы — фенопласты. Разрушение многих полимерных материалов происходит в результате комплекса реакций окислительно-восстановительных процессов, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и др. Алканы, входящие в состав нефтепродуктов, разрушаются в результате термального окисления; алкены — гидратацией двойной связи с образованием эпокси-групп; этанолов и диолов. Ферментативная активность некоторых грибов приведена в табл. 10.8.

Более 50 % коррозионных повреждений техники, эксплуатирующейся в природных условиях, связаны в той или иной степени с воздействием микроорганизмов. Стимулирование электрохимической коррозии происходит из-за появления концентрационных элементов на поверхности конструкций в результате накопления продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, повышающих агрессивность среды. При этом происходят разрушение защитных пассивных пленок на металле и деполяризация катодного и (или) анодного процессов. Изменение ЭДС коррозионных элементов приводит к локализации процесса коррозии. Стимулированию локальной коррозии также способствует неравномерность распределения колоний микроорганизмов, образование сероводорода, сульфидов, ионов гидроксония, гидрат-ионов и т. п. в условиях, казалось бы, исключающих появление этих соединений.

Таблица 10.8

## Ферментативная активность грибов

Грибы	Изменение рН при выдержке 7 сут		Ферментативная активность			
	рН	ΔрН	аминопептидазы	пероксидазы	глюкозооксидазы	галактооксидазы
<i>P. cyclospium</i>	3,10	1,65	Средняя	Средняя	Высокая	Малая
<i>P. chrysogepum</i>	3,15	1,60	Отсутствует	Малая	Отсутствует	»
<i>P. funiculosum</i>	4,92	0,17	То же	Средняя	Малая	Отсутствует
<i>A. niger</i>	1,92	2,80	Средняя	Отсутствует	»	То же
<i>Paecilomyces varioti</i>	4,85	0,10	Отсутствует	Высокая	»	»
<i>Aureobasidium pullulans</i>	4,65	0,10	Высокая	Следы	Отсутствует	»
<i>Chaetomium globosum</i>	6,05	1,30	Средняя	Малая	То же	»

Постоянная изменчивость микроорганизмов, миграция катодных и анодных фаз, сочетание аэробных и анаэробных процессов приводят к появлению значительных коррозионных эффектов и создают предпосылки к возникновению отказов. Участие микроорганизмов в процессе коррозии снимает известные ограничения условий его протекания по температуре и влажности.

В результате электрохимических исследований установлено, что причина повышения скорости коррозии — активирование поверхности металла в присутствии грибов, в том числе легко пассивируемых в обычных условиях металлов. Например, сплавы «свинец-олово» (10 % олова) и алюминиевые (В-95) в присутствии *Aspergillus niger* и *Trichoderma lignorum* подвергались значительной коррозии, причем образцы из сплава «свинец-олово» полностью разрушались за 15 сут. Стимулирует коррозию фактор изменения рН среды — подкисление в случае культивирования *A. niger* и подщелачивание при *T. lignorum*.

Многолетние натурные испытания в Аджарии [3] различных металлов и сплавов показали, что обрастают гри-

бами практически все металлы. Интенсивность составляет 1 ... 3 балла в течение 2 .. 4 лет. Наиболее стойкими являются сталь 18Х1Т, сплавы Д16Т и ОТ-48, наименее стойкой — сталь 08кп. При этом обрастание грибами сопровождается интенсивной коррозией. Для каждого металла (сплава) характерно обрастание следующими грибами:

15Х9Н .. *A. niger*, *Fusarium sp.*,  
 18Х1Т .. *A. niger*, *Penicillium sp.*,  
 Д16Т ... *F. sp.*, *Stemphylium botrgosun*, *A. fravus*, *P. sp.*,  
 АМц ... *P. lignorum*, *Verticillium sp.*, *P. purpurogenium*,  
 ОТ-48 ... *A. niger*, *P. sp.* *Alternaria tenuis. F. sp.*, *Botrot-  
 richum pilulitera.*

Грибы *Cladosporium herbarium* и *Spondyladium fumosum* встречаются на всех металлах.

Представляют интерес результаты работ по оценке биостойкости материалов и покрытий, нанесенных на металлические подложки, полученные при использовании штаммов грибов, рекомендованных ГОСТ 9.048—75.

Анализ данных табл. 10.9 показывает, что значительному обрастанию микрогрибами подвергаются нитролаки и молотковые эмали. Не подвержены обрастанию или обрастают незначительно фторопласты и их композиции, полиэтилен высокого давления, герметики.

В условиях воздействия азотосодержащих соединений (азотная кислота, производные гидразина) роста микрогрибов не замечено, однако разрушения ЛКП в ряде случаев значительны (лаки СБ-1с, ГФ с алюминиевой пудрой, эмаль ХВ-714). При низких концентрациях соединений (до 0,1 мг/л) грибы выживают и влияют на материалы [7].

Основные факторы, снижающие физико-механические и защитные свойства ЛКП, — влажность воздуха, температура и метаболиты грибов во взаимодействии. Наибольшее снижение прочностных характеристик ЛКП наблюдается в первые 15 ... 30 сут. в период активного роста и жизнедеятельности микрогрибов [3].

Одни виды грибов могут заменяться другими. Так, *T. koningii* на ткани ФЛТ-42 развивается в течение 15 ... 20 сут., затем колония теряет окраску и исчезает. Появляется колония *A. sp.*, которая через 2 ... 3 месяца также пропадает. Материал ФЛТ-42 при этом повреждается незначительно [6].

Таблица 10.9

Воздействие грибов на металлы и покрытия

Металл подложки	Покрытие	Интенсивность обрастания балл	Наличие коррозии
Ст3	Фторсополимер Ф-32	0	—
	ПТФЭ (фторопласт-4)	0	—
	Полиэтилен П-4070	1	+
	Резина НО 68-1	2	+
	Резина МБС	0	—
АД1М	Герметик «Виксинт»	0	—
	ЛКП МЛ-12	3	+
Сталь 10кп	ЛКП ПФ-223	2	+
	ЛКП КО-813	3	+
	ЛКП ЭП-690	2	+
АМг6	ЛКП ЭП-140	1	+
	ЛКП ХСЭ-26	2	+
Ст3	ЛКП ХВ-714	1	+
АМг3	ЛКП ЭП-525	0	—
АД1М	Нитролак АК20А	3	—
	Лак СБ-1	1	—
АЛ2	Шпатлевка ХВ-00-5	0	—
Ст3	Грунт ГФ-02	1	—
	Грунт АГ10С	1	—
	ФЛТ-42	2	—
Сталь 10	—	2	+
Ст3	—	2	+
Сталь 25	—	2	+
Ст3	Н6, Н12, Н12Х3	2	—
Сталь 20	Ц9Хр	4	+
	Кд6	2	+
	Х3	3	+
	Н6Х3	2	—

Металл подложки	Покрытие	Интенсивность обрастания балл	Наличие коррозии
40X13	—	4	+
12X18H10T	—	2	+
A12	—	3	+
ЭП853	—	0	—
ЭП899	—	4	—
AMг6	—	5	+
Al9	—	4	+
Д16АМ-1	—	4	+
Д16Т	Оксидирование (Ан.)	2	—
ЛС59-1		3	—
ЛБ3		2	—
		—	—
Ст 08кп	Ц15 (цианистый), хромирование (Хр)	1	+
	Ц15 (полиэтиленполиаминовый), Хр	2	+
	Кд12 (цианистый), Хр	0	—
	Кд12 (полиэтиленполиаминовый), Хр	0	+
	К9 (кислый)	0	+
Ст3	М15 (кислый)	0	+
	М15 (цианистый)	0	+
	М15 (полиэтиленполиаминовый)	0	+
	Хим Н18	0	—
	Х12 блестящий	1	—
	Х6Х9	0	—
М9НЗХ0,5	0	+	
Л12	09	0	+
Д16АТ	Ан., Хр	0	—
АД1М	Ан., Хр	0	—

Из табл. 10.9 следует, что металлы и металлопокрытия также подвержены воздействию микрогрибов, причем обрастанию в различной степени подвержены почти все металлы. Продукты коррозии обнаружены на поверхностях углеродистых и низколегированных сталей, алюминиевых сплавов и латуней, металлопокрытий, избирательно — на высоколегированных сталях.

Слабый рост микрогрибов в виде прорастаний конидий с образованием коротких неветвящихся гиф наблюдается на цинковых покрытиях (*Cephalosporium sp.*) независимо от метода их получения. Суммарный эффект разрушения в результате биокоррозии больше у цинковых покрытий, полученных из цианистого электролита. На хромовых блестящих покрытиях наблюдается аналогичная картина с прорастанием, в основном *Cladosporium sp.* Незначительным изменением (потемнение поверхности с образованием легкого налета продуктов коррозии) подвергаются цинковые, кадмиевые, медные и комбинированные «медь—никель—хром» покрытия.

При длительных натуральных испытаниях изделий электронной и радиотехнической промышленности в условиях морского и тропического климата отмечено значительное изменение электротехнических характеристик: переходное контактное сопротивление контактных пар телефонных аппаратов увеличивалось на несколько порядков (от 2,25 до 14,25 Ом при допустимой норме 0,1 Ом). Эта же характеристика возрастала в 3 ... 200 раз у различных типов реле. У некоторых типов электрических соединений снижалось сопротивление изоляции на несколько порядков, увеличивалось контактное сопротивление на 20 ... .. 30 % кабельных изделий. Отмеченные эффекты возникали в основном в результате воздействия колоний грибов *Penicillium cyclopium*, *A. niger*, *Tr. sp.* [4].

Заметна интенсивная коррозия труб систем промышленного водоснабжения. Анализ случаев повреждения труб и идентификация микроорганизмов свидетельствуют о комплексности процессов. Отмечены сезонные колебания микрофлоры: зимой доминируют железобактерии, летом — СВБ. В процессах биокоррозии принимают участие также микрогрибы (*Cl. resinae*), микроводоросли, вступающие в ассоциации с бактериями. Повреждения носят локальный характер, глубина их иногда достигает критических величин, приводящих к нарушению герметичности или прочности конструкций. В теплообменниках и системах водоснабжения часто образуются слизевые обрастания за счет развития таких микроорганизмов, как *Aerobacter*, *Pseudomonas*, *Candida*, *Torula*, *Bacillus cereus* и *subtilis*.

Значительному повреждению микроорганизмами подвергаются строительные материалы, в том числе ситаллы. Несмотря на их высокую гидрофобность и присутствие в составе добавок различных токсинов (например, ионов кобальта, меди и др.) при длительной эксплуатации, особенно в условиях влажного теплого климата, отмечены случаи обрастания грибами *A. flavus*, *A. niger*, *Alternaria tenuis* и *P. wortmanni* [13].

Материалы и химические вещества, применяемые для их защиты, воздействуют на микроорганизмы. Адаптируются наиболее устойчивые и жизнеспособные из последних. В процессе адаптации повышается активность грибов, появляется способность специфического (ферментивного) воздействия на материалы.

Открыта закономерность заселения материалов конструкций техники одними и теми же видами микроорганизмов независимо от климатической зоны при идентичных условиях эксплуатации сооружений. Сведения о таких видах грибов представлены в табл. 10.10

Отбор этих грибов стимулировали пониженные температуры (0 ... +6 °С).

Активность их к полимерным материалам и ЛКП на 1 ... 2 порядка выше, чем у стандартизованных культур.

На рис. 10.5 показаны различные обрастания грибами ЛКП ЭП-51 на стали Ст3 и полимерной ткани ФЛТ-42, предназначенной для защиты металлоконструкций от

Таблица 10.10

Сведения о грибах, идентифицированных в условиях эксплуатации металлоконструкций

Вид гриба	Объект заселения. Материал	Номер в коллекции ИНМИ АН СССР
<i>Trihoderna koningi</i>	ФЛТ-42	ВКМФ 1901
<i>Cladosporium gossypicola</i>	ФЛТ-42	ВКМФ 1902
<i>Torula convoluta</i>	ФЛТ-42	ВКМФ 1903
<i>Penicillium ochro-chloron</i>	ФЛТ-42	ВКМФ 2032
<i>Cephalosporium acremonium</i>	ЛКП ЭП-51	ВКМФ 2033
<i>Cladosporium f. resiniae</i>	ЛКП ЭП-51	ВКМФ 2034

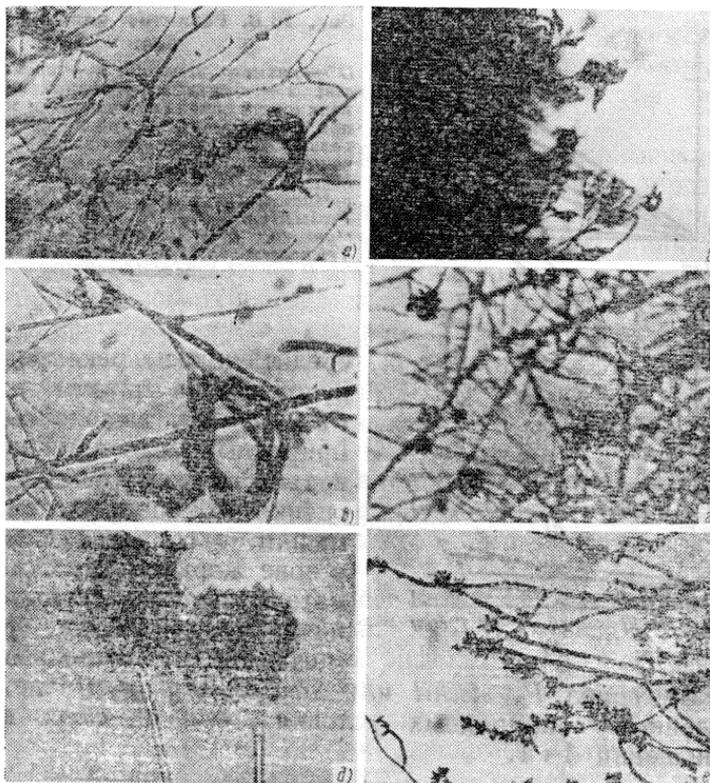


Рис. 10.5. Повреждения ткани ФЛТ-42 и ЛКП ЭП-51 микрогрибами: а — *Penicillium* sp.; б — *Cephalosporium* sp.; в — *Trichoderma* sp.; г — *Alternaria* sp.; д — *Aspergillus* sp. на ФЛТ-42; е — *Cladosporium* sp.

проникновения влаги. Кинетика их роста приведена на рис. 10.6.

Важный фактор развития грибов — их небольшая экспозиция (1 ... 2 суток) при температуре до 20 °С, которая в значительной степени стимулирует рост колоний.

Данные штаммы грибов рекомендованы в качестве тест-культур при испытаниях полимеров и покрытий металлов, предназначенных для эксплуатации в конструкциях при пониженных температурах.

Для оценки биоповреждений машин, эксплуатирующихся в условиях умеренного климата и лесных почв

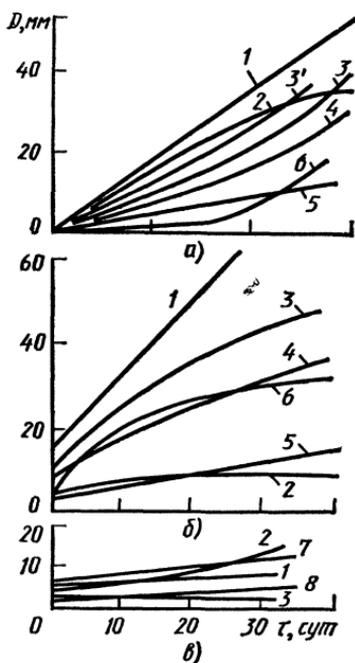


Рис. 10.6. Развитие колоний грибов:

$D$  — диаметр колонии;  $\tau$  — время роста;  $a$  — идентифицированных на поверхностях эксплуатирующихся машин при 6 °С;  $б$  — то же, после предварительного выращивания при 20 °С в течение двух суток;  $в$  — рекомендуемых МЭК; 1 — *Trichoderma* sp.; 2 — *Cladosporium* sp.; 3 — *Penicillium* sp.; 3' — *Penicillium* (ФЛТ); 4 — *Cephalosporium* sp.; 5 — *Cladosporium* sp.; 6 — *Trichoderma* sp.; 7 — *Aureobasidium*; 8 — *Scopulariopsis*

средней полосы, рекомендуют использовать штамм гриба *P. lilacinum*, выявленный в природных условиях на поверхности конструкции. Для оценки биоповреждаемости машин, эксплуатирующихся в зоне жаркого сухого климата и светлых сероземных почв Средней Азии, рекомендуется использовать

штамм гриба *P. steckii* или *Stemphylium pyriforme*, выявленных в природных условиях, или их смесь в соотношении 1 : 1.

## 10.2. Защита металлов от биокоррозии

Защита металлов от биокоррозии в основном состоит в предотвращении, ограничении развития или уничтожении микроорганизмов. Этого достигают: повышением общей коррозионной стойкости металлов и покрытий; применением ЛКП и полимерных материалов, обладающих биоцидными свойствами или включающих биоциды; нанесением на поверхность конструкций машин смесей, включающих гидрофобизирующие, ингибирующие вещества и биоциды; поддержанием определенных условий эксплуатации (относительная влажность воздуха не более 80 %, температура не выше 20 °С, воздухообмен, очистка воздуха и поверхностей конструкций от механических загрязнений); вводом в водные среды эффективных добавок бактерицидов; применением катодной и протек-

торной защиты для подземных сооружений, гидросооружений и плавучих средств; применением средств консервации, содержащих ингибиторы коррозии, в том числе летучие.

Защита металлов от биокоррозии возможна применением покрытий, устойчивых против атмосферной коррозии, которые являются ядами для микроорганизмов (цинк, свинец) или продукты окисления которых являются биоцидами (окислы меди и др.); снижением шероховатости и очисткой поверхности металлов от загрязнений всех видов; использованием в растворах, предназначенных для нанесения металлических и конверсионных покрытий, биоцидных веществ (борная кислота и ее соли, полиамины и полиимины, оксихинолин и его производные и т. д.), и удалением из растворов веществ, которые могут адсорбироваться на поверхности и в порах покрытия и служить питательной средой для микроорганизмов (декстрин, крахмал, столярный клей, сахара, аминокислоты, цианиды и т. д.).

Комплексные соединения меди с различными органическими кислотами (щавелевой, пировиноградной, кетоглутаровой, яблочной, винной, лимонной и др.) обладают биоцидностью, как и ионы меди. Однако увеличение концентрации адденда снижает токсичность комплекса. Многие адденды и активные добавки, вводимые в электролиты, тоже имеют высокую биоцидность (бензтриазол, нодаллилуротропин, полиэтиленимин, некоторые алифатические и ароматические альдегиды).

Для ингибирования бактериальной коррозии, стимулируемой накопительными культурами СВБ, и подавления жизнедеятельности последних разработаны методы защиты с применением ингибиторов-бактерицидов из классов нитропарафинов, селенсодержащих би- и тетрациклических органических соединений, с вводимыми концентрациями в интервале 0,1 ... 0,2 г/л. При этом практически полностью предотвращается образование сероводорода.

Эффективную защиту водоохлаждающих систем от биоповреждений микробными ассоциациями обеспечивает смешанный цинк-хроматфосфатный ингибитор коррозии.

В последние годы в нейтральных водных средах в качестве ингибиторов коррозии применяют фосфонаты и борглюконаты. Фосфонаты — фосфорорганические соеди-

нения, включающие органический радикал и функциональную группу — фосфатанион. Они, как и фосфаты, образуют комплексы с ионами поливалентных металлов, оказывают пептизирующее действие на осадки, стабилизируют соли железа, магния и кальция, образуют защитную пленку на металлах. Основное преимущество фосфонатов перед фосфатами — меньшая склонность к гидролизу и более стабильное пассивирование поверхностей металлов и ингибирование процесса коррозии. Фосфонаты рекомендуется использовать с солями цинка.

Борглюконаты — новый класс соединений. Их основное преимущество — отсутствие токсичности для человека и теплокровных. Ингибирующий эффект сравним с эффектом хроматов (87 ... 88 %). В отношении микроорганизмов они проявляют биостатические свойства, поэтому перспективны в качестве добавок в замкнутые гидросистемы и в различные электролиты (цинкования, фосфатирования и т. п.) для повышения защитных свойств осаждаемых из них металлических и конверсионных покрытий.

Конверсионные покрытия могут быть дополнительно защищены ЛКП, как показано выше, гидрофобными пленками из кремнеорганических веществ.

Гидрофобизирование пористых покрытий (металлических, фосфатных, оксидных) осуществляют пропиткой 5 ... 15 %-ным раствором ГКЖ-94 в бензине Б-70. Для меди, медных сплавов и покрытий сочетание предварительной обработки поверхностей изделий в патирующем растворе с последующей пропиткой приведенным гидрофобизирующим составом обеспечивает защитную способность покрытий в течение многих лет.

Защиту металлической арматуры заглубленных в почву бетонных сооружений осуществляют введением в строительный материал или нанесением на поверхность конструкций силиконов, щелочных, щелочноземельных и цинковых солей кремнефтористоводородной кислоты, оксихинолина, солей и оксидов меди. Однако рекомендуемые добавки, введенные в бетон, теряют свою активность, а на поверхности конструкций недостаточно стабильны.

Катодная защита — один из наиболее эффективных методов предотвращения почвенной коррозии. Для подзем-

ных сооружений и трубопроводов плотность катодного тока составляет 10 ... 160 мА/дм<sup>2</sup> в зависимости от глубины залегания конструкции и типа почв.

Катодная защита ингибирует рост микроорганизмов. Это явление может быть объяснено следующим: ионы водорода поступают к катоду в большем количестве, чем могут быть использованы микроорганизмами; молекулярный водород образует защитную пленку; на поверхности металла образуется избыток гидроксильных ионов (анодная зона), вследствие чего идет процесс подщелачивания (рН увеличивается до 9 ... 10) и создаются среды, подавляющие развитие бактерий и грибов.

Предотвращают обрастание микроорганизмами и биокоррозию в водных и органических растворах обработкой поверхности изделий радиоактивным технецием Tc<sup>99</sup> или его соединениями. Толщина покрытий до 0,127 мм. Способы нанесения — электрохимический, катодный, распылением, осаждением из газовой фазы, металлизацией, осаждением в вакууме.

Поддержание соответствующих условий эксплуатации — одно из важнейших мероприятий защиты металлоконструкций от биокоррозии [7]. Это достигается: проветриванием помещений, осушением воздуха окружающей среды, обескислороживанием, поддержанием чистоты в помещениях, применением дезинфицирующих (биоцидных) растворов.

Помещения проветривают в сухую погоду при скорости ветра не более 5 м/с и при относительной влажности воздуха в помещении 65 %, если при этом влагосодержание наружного воздуха менее указанной величины.

Воздух осушают динамическим или статическим способами. Наиболее доступен способ статического осушения с применением твердых сорбентов — поглотителей влаги, таких как активированный уголь, силикагель, цеолит, феррогель, активированный боксит, характеризуются капиллярно-пористой структурой, нетоксичны, обладают хорошей поглощающей способностью по отношению к парам воды, высокой механической прочностью и отсутствием деформации при поглощении паров воды, инертностью по отношению к металлам и другим материалам, применяемым в изделиях, а также способностью к многократной регенерации с сохранением первоначаль-

ных свойств. В наибольшей степени всем этим требованиям отвечают силикагель и цеолит.

Обескислороживание используют как способ защиты изделий от аэробных микроорганизмов. В целях обеспечения бескислородной среды изолированные объемы заполняют инертными или нейтральными газами (гелий, двуокись углерода, криптон, аргон, ксенон, азот). Наибольшее применение нашел азот, который дешев, недефицитен, технологически легко производится. Газообразный азот применяют для консервации различных изделий, приборов, радиоэлектронной аппаратуры, которую можно поместить в металлические герметичные контейнеры. Срок защиты составляет до 10 лет и более. Защиту изделий от микробиологических повреждений при этом осуществляют за счет ингибирования метаболизма аэробов (из-за недостатка кислорода, влаги и загрязнений).

Консервация и применение ингибиторов, обладающих биоцидными свойствами, позволяет в условиях эксплуатации обеспечить достаточно высокую защиту машин, оборудования и сооружений от коррозии и воздействия микроорганизмов. Обеспечивают защиту от атмосферной биокоррозии смазочные материалы и масла с присадками, а также пленки, бумаги, ткани, обработанные биоцидами, летучие ингибиторы. Применение последних осуществляют: нанесением соответствующих растворов на поверхности конструкций; периодическим распылением их в замкнутом пространстве или в условиях с ограниченным обменом воздуха; предварительной пропиткой упаковочных материалов, вкладышей и поглотителей.

Смазочные материалы и масла, предназначенные для консервации металлоконструкций машин, имеют углеводородную природу и разрушаются микроорганизмами. После воздействия грибов и бактерий смазочные материалы становятся коррозионно-активными, так как в них накапливаются органические кислоты — изменяются также физико-механические свойства (вязкость, пластичность) этих материалов.

Для предохранения смазочных материалов и масел от биоразрушений применяют механические, физические и химические методы. К механическим относят методы очистки от примесей и загрязнений, в основном фильтрацию: к физическим —  $\gamma$ -излучение, ультрафиолето-

вое и тепловое облучение и обезвоживание. Применение последнего ограничено, так как может привести к изменению свойств смазочного материала.

Химические методы основаны на введении в состав смазочных материалов и масел биоцидных веществ, которые могут выполнять и другие функции, например, роль антиокислителей (дифениламин) или гидрофобизаторов (полисилоксаны). Для повышения биостойкости смазочных масел рекомендуют вводить фенолмеркуролеат, дифторэтан или их смесь в количестве 0,1 ... 0,2 %. В смазочные материалы, загущенные церезином, полиэтиленом, полипропиленом и другими углеводородами, вводят гексилрезорцин или 4-капроилрезорцин. Применяют также трибутилоловооксид, 8-оксихинолин, гетероциклические серосодержащие соединения в количестве 0,1 ... 1 %. Эфиры фосфиновой и ксантогеновой кислот, четвертичные аммонийные соли (например, диметиламмонийхлорид и его смесь с оксалатом хрома) эффективны в жидких маслах в количестве 0,003 ... 0,05 %.

Для масел МС-20, МТ-16п и трансформаторного масла весьма эффективны анилиновые производные (хлоранилин), а также пентахлорфенолят натрия и 1,4-нафтохинон.

Биостойкостью обладают консервационные масла К-17 и К-17н, защитное ингибированное покрытие (ЗИП), ингибиторы коррозии из группы хроматов и нитритов аминов (ХЦА и НДА), диамин (концентрации 0,02 ... 0,1 %), цетавлон и ЦДБА в еще более низких концентрациях.

Из летучих ингибиторов коррозии к биоцидным относят изотиоцианат, легкие фракции каменноугольной смолы (с точкой кипения до 210 °С), бромтан, диаллиловый эфир хлорной кислоты.

Для предупреждения развития микроорганизмов, вызывающих коррозию алюминиевой фольги, теплообменников, электропроводов, телеграфных аппаратов в упаковочные материалы вводят добавки: 0,1 % 1,3,5-три (2-оксипропил)-S-триамина; 0,05 ... 0,1 % бензилбромацетата.

Введение в топливо четвертичных аммониевых солей оказывает бактерицидное действие, цинковые соли синтетических жирных кислот, цинковые и ртутные соли ук-

сусной и олеиновой кислот (0,05 ... 0,1 %) подавляют рост микроорганизмов на 70 ... 80 %.

В резервуарах с ракетным топливом и водной подушкой рост гриба *Cladosporium resinae* ингибируется производными 2-меркаптопиридин, 1-оксида в соответствующей концентрации.

Сульфатовосстанавливающие бактерии и продукт их жизнедеятельности — биогенный сероводород вызывают сильную коррозию металлического оборудования. Для эффективной борьбы с этим видом коррозии синтезируют такие соединения, которые сочетали бы в себе как свойства биоцидов, так и свойства ингибиторов коррозии для сред, насыщенных сероводородом [1].

Вещества-бактерициды и ингибиторы биокоррозии для подавления развития СВБ, относящиеся к классам аминов, имидов, четвертичных солей аминов и ряд других органических соединений, содержащих в том числе Cl, Br, N, Se, представлены в табл. 10.11 [1, 2].

Установлено, что некоторые из представленных бактерицидов предотвращают образование биогенного  $H_2S$ , обеспечивая защитный эффект 98 ... 99 %. Для защиты от биокоррозии можно применять  $\gamma$ -излучение, которое эффективно снижает образование  $H_2S$ . Соединения ряда имидов дихлормалеиновой кислоты (ДХМК) обладают бактерицидным действием (табл. 10.12), а препараты 1, 2, 3, 7, 12, 13 уменьшают количество сероводорода, образовавшегося в результате жизнедеятельности СВБ на 90 ... 100 %. Защитный эффект исследованных соединений, оцененный гравиметрически на образцах из стали Ст3 в лабораторных условиях, составил 80 ... 95 %. Имид (1), о-нитрофенилиимид (7) и о-хлорфенилиимид (3) ДХМК — наиболее эффективные бактерициды и ингибиторы микробиологической коррозии [15].

Разработанный биоцид ДОН-52 обладает одновременно противокоррозионной и бактерицидной активностью [11]. В концентрации 400 мг/л он полностью подавляет жизнедеятельность СВБ, а в концентрации 25 мг/л обеспечивает 90 ... 98 %-ный защитный эффект от сероводородной коррозии.

Для уничтожения бактерий в ряде случаев возможно применение газообразных антисептиков: метилброма,

Таблица 10.11

Вещества, подавляющие развитие СВБ

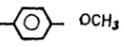
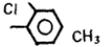
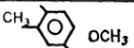
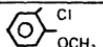
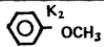
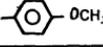
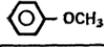
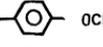
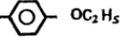
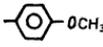
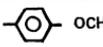
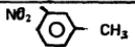
Вещество	Применение
Органические соединения, содержащие Cl, Br, N, Se	Используют в концентрации 0,1 ... 0,2 г/л для подавления развития и предотвращения образования биогенного H <sub>2</sub> S
4-Метил-5,6-дигидро-2п-пиран	Обеспечивает высокую степень подавления СВБ
Аммиачный комплекс 2,4,5-трихлорфенолята меди	Используют в концентрации 0,001 ... 1,0 % для подавления СВБ
Модифицированный полиакрилпиридин Пропиламиноэтанол	Используют в количестве 2,5 ... 3,0 мг/л для подавления роста СВБ Используют для предотвращения роста СВБ
Смесь соединений: метилэтилкетона, ацетона, этилацетата, муравьиной кислоты, пропионовой кислоты, уксусной кислоты Глифтор	Используют в концентрации 0,001 ... 0,01 % для предотвращения образования СВБ  Используют в концентрации 0,0025 % для подавления роста СВБ, обеспечивает 100 %-ное подавление
Четвертичные аммониевые соли тиоэфиров 1,4-тиазинов	Используют в промышленных водах и кислых средах для ингибирования биокоррозии
Ацетильные производные нафтенных кислот	Используют для подавления бактерий. Эффективны при разбавлении 1 · 100 000
Смесь органических соединений: толилтриазола, метасиликата натрия, нитрита натрия, буры, борной кислоты добавляют до рН 7,5 ... 8	Предназначена для защиты металлов и сплавов в водных средах

озона, пропиленоксида, β-пропиолактона, формальдегида, этиленоксида.

Метилбромид обладает проникающей способностью, компенсирующей его недостаток в активности против бактерий. Другие газообразные вещества могут быть использованы с учетом следующих факторов: органические вещества в материале снижают действие озона против бактерий; для эффективного действия глутарового альдегида неб-

Таблица 10.12

**Бактерицидная активность производных  
дихлормалеиновой кислоты (ДХМК)**

Соединения имидов ДХМК	Степень подавления образования сероводорода СВВ, %
R - H	100
	95,1
	94,1
	56,8
	60,5
	70,0
	100
	58,3
- C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	42,1
 R <sub>1</sub>  K <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	44,2
  H	44,2
 OCH <sub>3</sub>  OCH <sub>3</sub>	92,1
 OCH <sub>3</sub>  OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90,4
 OCH <sub>3</sub>  Cl Cl	53,3
 OCH <sub>3</sub>  Br	46,1
 H 	42,0
 NO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  Br	55,3
Формалин	90,0

ходимо, чтобы рН среды был более 7; углекислота ингибирует развитие бактерий при низких температурах около 5 °С.

## Список литературы

1. Агаев Н. М., Смородин А. Е. Микробиологическая коррозия стали, вызываемая сульфатредуцирующими бактериями. 12-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сб. докладов № 3, М.: 1981, с 364—365.
2. Андreyok E. И., Козлова И. А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. Киев: Наукова думка, 1977. 162 с.
3. Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1978. 265 с.
4. Биоповреждения. Тезисы докладов второй всесоюзной конференции по биоповреждениям. Горький: Наука, 1981, ч. 1. 135 с.
5. Вопросы охраны окружающей среды. Пермь: АН СССР 1979. с. 42—45.
6. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М.: Машиностроение, 1984. 112 с.
7. Герасименко А. А. Методы защиты металлоконструкций от биокоррозии. Обзорная информация. Вып № 17. М.: ГОСИНТИ, 1980. 32 с.
8. Гойнацкая Ж. О., Тимонин В. А., Бару Р. П. Коррозия стали типа 10ХСНД в присутствии сероокисляющих бактерий//Строительство газонепроводов. 1978. с. 59—64.
9. Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980. 224 с.
10. Каравайко Г. И. Биоразрушения//Материалы третьего Международного симпозиума. М.: Наука, 1976. 50 с
11. Кильдибеков И. Г., Липович Р. Н., Асфандияров Ф. А. Результаты опытно-промышленных испытаний ингибитора бактериальной коррозии ДОН-52 в средах, содержащих сульфатвосстанавливающие бактерии и сероводород//Нефтяная и газовая промышленность. Коррозия и защита. 1981. № 1. С. 9—11.
12. Литвиненко С. Н. Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов. М.: Химия, 1977. 142 с.
13. Микробная коррозия и ее возбудители/Е. И. Андreyok, В. И. Билай, Э. З. Коваль, И. А. Козлова. Киев: Наукова думка, 1980. 288 с.
14. Первая всесоюзная конференция по биоповреждениям/Тезисы докладов. М.: Наука, 1978. 226 с.
15. Симонов В. В., Вороненко Б. И. Бициды различных материалов из класса производных дихлормалеиновой кислоты//Вторая Всесоюзная конференция по биоповреждениям/Тезисы докладов, Ч. 2. Горький, 1981.

# III

## Часть

# ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ В ИСКУССТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ (СПЕЦИФИЧЕСКИХ СРЕДАХ)

## Глава 11

### Защита от коррозии в органических электропроводящих средах

#### 11.1. Определение. Классификация. Особенности. Механизм. Влияющие факторы. Модели процесса

Процесс коррозионного разрушения металла в условиях воздействия органических электропроводящих сред имеет характерные особенности.

Сырье, промежуточные и целевые продукты химического производства обладают повышенной агрессивностью в отношении металлоконструкций аппаратуры, оборудования и строительных сооружений.

Таблица 11.1

Классификация растворителей

Тип (группа), представитель	Ионизирующие свойства	Кислотность	Основность	Диэлектрическая проницаемость $D$
Апротонные: диметилсульфоксид бензол; четыреххлористый углерод	+ —	— —	— —	46,6 2,3; 2,2
Протолитические: протогенные				
муравьиная кислота	+	+	+	58,5
уксусная кислота	—	+	—	6,1
протофильные				
<i>n</i> -метилпропионамид	+	—	+	176
пиридин	—	—	+	12,3
амфотерные				
вода; метанол	+	+	+	78,4; 32,6
трет-бутанол; циклогексан	—	+	+	11; 15

Закономерности коррозионных процессов в неводных (органических) средах определяются физико-химическими свойствами растворителей [1—3]. Последние делят на аprotонные, не участвующие в кислотно-основном равновесии и реакциях, связанных с переносом протона, и протолитические трех групп (табл. 11.1): протогенные, кислые (способность к выделению протона выше способности к присоединению); прототфильные, основные (акцепторные свойства по отношению к протону превалируют над донорными); амфотерные (обладают кислотными и основными свойствами).

В неводных протолитических растворителях коррозия — электрохимического типа.

Значения потенциалов нормального водородного электрода и металлов в сравнении с водными растворами при переходе от одного растворителя к другому в общем случае меняются следующим образом: в кислых растворителях сдвинуты в положительном направлении; в основных — в отрицательном; в амфотерных — сдвиг потенциала незначителен.

Влияние растворителя на коррозионные процессы характеризуется его константа аутопротолиза:

$$K_d = a_{H_2M} + a_{M^-}, \quad K_S = a_{H_2M} \cdot a_{M^-},$$

где  $a_{H_2M}$ ,  $a_{M^-}$  — активности ионов лиония (катион) и лиата (анион), соответственно,  $H_2M$  — растворитель.

Установлено влияние природы и числа заместителей на  $K_s$ . Метильная группа и анион карбоксила имеют положительный индукционный эффект ( $+J$ ) и понижают кислотные свойства вещества. Другие заместители имеют отрицательный индукционный эффект и увеличивают кислотность (константу диссоциации  $K$ ). Значение  $pK$  понижают ионы:  $CF_3^-$ ,  $OCi_3^-$  на 4 единицы;  $CHCl_2^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $-C \equiv C^-$  на 3 единицы;  $SO_2CH_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NH_3$  на 2 единицы;  $J^-$ ,  $COOC_2H_5^-$ ,  $CONH_2^-$ ,  $COCH_3^-$ ,  $SCH_3^-$ ,  $OCH_3^-$ ,  $OH^-$  на единицу.

Сила электролита и коррозионная активность определяются его константой диссоциации  $K_d$ , которая зависит от энергии сродства к протону растворителя и растворенного вещества и диэлектрической проницаемости растворителя  $D$ . Установлена линейная связь между  $K_d$  и  $D$  электролита в определенном растворителе и между кон-

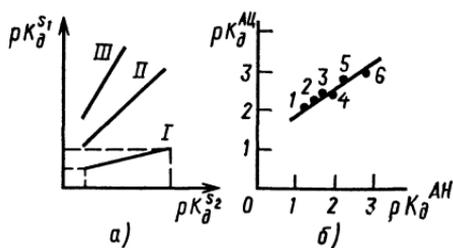


Рис. 11.1. Зависимости  $pK_{\partial}^{S_1}$  электролита в растворителе  $S_1$  от  $pK_{\partial}^{S_2}$  в другом растворителе  $S_2$ :

*a* — общая схема; *1* — растворитель повышает силу электролита; *II* — не влияет; *III* — понижает; *б* — зависимость  $pK_{\partial}$  в ацетоне (АЦ) от  $pK_{\partial}$  в ацетонитриле (АН): *1* — йодид калия; *2* — перхлорат цезия; *3* — роданит калия; *4* — пикрат калия; *5* — пикрат натрия; *6* — пикрат лития

стантами диссоциации электролитов в различных растворителях (рис. 11.1):

$$pK_{HA}^{S_1} = pK_{HA}^{S_2} + \text{const},$$

где  $S_1, S_2$  — соответственно два различных растворителя;  $HA$  — растворенное вещество;  $pK$  — отрицательный логарифм константы диссоциации.

Активность электролита возрастает в растворителях, имеющих противоположную химическую природу, и понижается в случае одинаковой природы (табл. 11.2). Кислоты, сильные в водных растворах, в кислых растворителях ведут себя как слабые, в основных растворителях — кислотные свойства выше, чем в водных растворах (рис. 11.1, *a*) [3].

Скорость коррозии в водных растворах моно- и дихлоруксусной кислот у легированных (Cr—Ni—Mo) сталей значительна. Растворенные в концентрированной уксусной кислоте эти кислоты не являются электролитами и не вызывают электрохимическую коррозию.

Решающую роль имеет диэлектрическая проницаемость. При низких значениях  $D$  даже в растворителях с противоположной природой диссоциация происходит не будет.

Таблица 11 2

Зависимость  $pK$  кислоты от природы растворителя

Растворитель	$pK$		
	<i>n</i> -хлорфенол	Фенол	Крезол
Вода ( $D = 80$ )	9,4	9,9	10,2
Гидразин ( $D = 52$ )	2,2	2,3	2,4

В спиртовых растворах установлена линейная зависимость между  $\lg i$  и  $D$  (рис. 11.2):

$$\lg i = A - \frac{B}{D},$$

где  $i$  — скорость коррозии;  $A$  и  $B$  — соответственно, постоянные, определяемые природой металла и спирта.

Исключение из-за аномально высокой подвижности ионов лиония составляет метанол.

Изменение активности электролитов и значения рН в неводных растворах влияет на коррозию в связи со смещением точки нейтральности раствора.

Единый коэффициент активности  $\gamma_{об}$  в органических растворителях:

$$\gamma_{об} = \gamma\gamma_0,$$

где  $\gamma$  — концентрационный коэффициент активности, связанный с количеством частиц в растворе; последняя величина определяется диссоциацией, ассоциацией, соль-

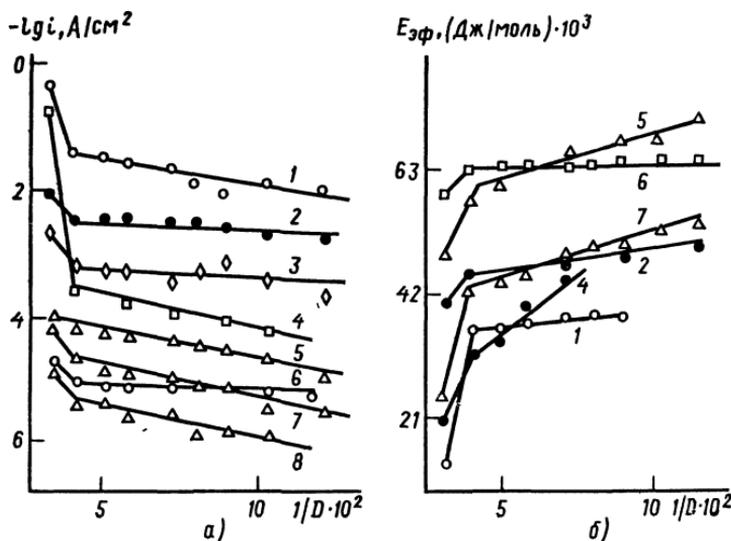


Рис. 11.2. Зависимость скорости коррозии  $\lg i$  (а) и эффективной энергии активации  $E_{эф}$  (б) металлов от диэлектрической проницаемости  $D$  спиртов в спиртовых растворах HCl концентрации с (HCl) = 1 моль/л (прямые 1, 3); 2 моль/л (2, 4... 8):

1 — цинк; 2 — кадмий; 3 — железо; 4 — алюминий; 5 — никель; 6 — серебро; 7 — медь, 8 — титан

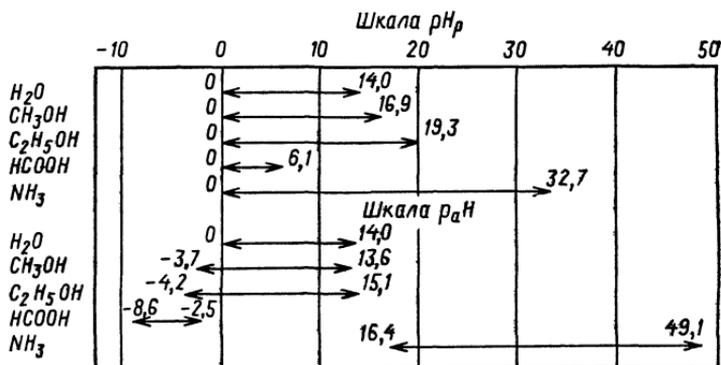


Рис. 11.3. Шкала рН<sub>p</sub> (отрицательный десятичный логарифм активности ионов лития Н<sub>2</sub>М<sup>+</sup> в неводном растворителе) и шкала р<sub>a</sub>H (отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода в данном растворителе по универсальной шкале кислотности), р<sub>a</sub> = = рН<sub>p</sub> lg γ<sub>O, H<sup>+</sup></sub>, где γ<sub>0</sub> — нулевой коэффициент активности

ватацией; γ<sub>0</sub> — нулевой коэффициент активности, связанный с энергетическими характеристиками частиц (табл. 11.3).

Константа аутопротолиза  $K_s$  и точка нейтральности в неводных растворителях отличаются от константы диссоциации  $K_d$  воды и ее точки нейтральности (рис. 11.3).

Из рисунка видно, что самый щелочной раствор муравьиной кислоты ( $pK_s = -2,5$ ) будет намного кислее самого кислого раствора того же вещества в воде ( $pH = 0$ ). Раствор кислоты в этаноле ( $pH = 0$ ) кислее соответствующего водного раствора на 4,2 единицы, с учетом концентрационного коэффициента активности водородный показате-

Таблица 11.3

Концентрационный коэффициент активности соляной кислоты [ $c(\text{HCl}) = 0,1$  моль/л] в различных растворителях при 25 °С [3]

Растворитель	D	γ	Растворитель	D	γ
H <sub>2</sub> O	78,3	0,796	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	17,7	0,125
CH <sub>3</sub> OH	32,6	0,440	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	17,7	0,121
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	24,3	0,314	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	14,7	0,100
<i>t</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	18,3	0,180	CH <sub>3</sub> COOH	6,1	0,033

тель рН раствора М (HCl) в этаноле тоже будет намного ниже рН кислоты в воде.

Таким образом, кислотность и коррозионная активность кислот в низкомолекулярных спиртах выше, чем в воде. В высокомолекулярных спиртах с понижением  $D$  и  $\gamma$  коррозионное воздействие кислот на металлы падает.

Растворы солей сильных кислот в воде полностью диссоциированы и коррозионно-активны. В неводных растворах существует линейная зависимость  $\lg X$  от  $1/D$  ( $X$  — мольная доля соли в растворителе).

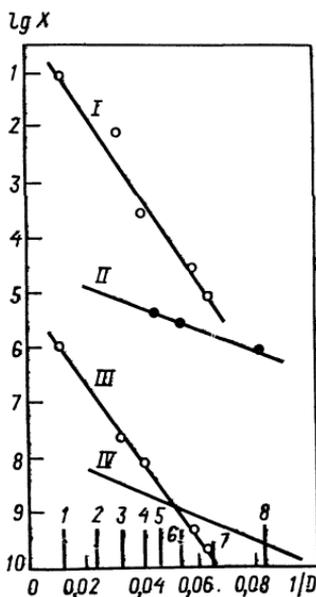
Растворимость соли будет повышаться, если растворитель и соль обладают противоположными химическими функциями и в случае образования комплексов соли с растворителем.

При ограниченной растворимости солей на поверхности металла образуется экранирующий осадок продуктов коррозии, вызывающий «солевую пассивность» и тормозящий коррозию [4]. Например, в растворах HF, HCl в 2-фтор-3-хлорпропанол (кислый растворитель) солевая пассивность наблюдалась на стали 15X25Т, железе, титане; в растворах оксалатов — на железе. Отличие в скорости растворения железа, никеля, меди в каждом из растворителей (этанол, метанол, ацетон) объясняют различным механизмом образования экранирующих осадков (рис. 11.4).

Для неводных растворов характерна концентрационная поляризация, тормозящая процесс растворения металлов. Определяющими факторами коррозии являются диэлектрическая проницаемость, вязкость (энергия

Рис. 11.4. Зависимость логарифма растворимости солей CsCl и AgCl от диэлектрической проницаемости спиртов и кетонов:

1 — вода; 2 — метиловый спирт; 3 — этиловый спирт; 4 — ацетон; 5 — метилэтилкетон; 6 — бутиловый спирт; 7 — амилловый спирт; 8 — метилпропилкетон; растворы: CsCl в спиртах (I) и кетонах (II); AgCl в спиртах (III) и кетонах (IV)



активации), энергия сольватации, подвижность ионов растворителя. Скорость коррозии определяют через величины, зависящие от этих факторов (табл. 11.4).

Энергия активации  $E_a$  зависит от вязкости растворителя:

$$E_a = \lg \left( \frac{K}{\eta} \right) - \frac{1}{T},$$

где  $K$  — константа;  $\eta$  — вязкость;  $T$  — абсолютная температура.

Если ионы хорошо сольватированы, то их подвижность зависит только от вязкости среды; при слабой сольватации подвижность зависит от вязкости и диэлектрической проницаемости.

Коррозия с диффузионным контролем протекает в спиртах, растворах глицерина, этиленгликоля, органических кислотах. В результате концен.рационной поляризации происходит торможение анодного растворения металлов в неводных органических и водно-органических средах. Иллюстрацией может служить влияние скорости перемешивания на коррозию в производстве бутилакрилата.

Среда при 110 °С (массовая доля, %): бутилакрилат 70, бутанол 5 ... 6, вода 15 ... 16, бутил-β-бутоксипропионат 5 ... 6, диэфиры до 1, серная кислота 1,8 ... 2.

Скорость коррозии:

в стационарных условиях для титана ВТ1-1 1,6 ... 1,64 мм/год, для стали 08Х18Н10Т 0,5 ... 0,6 мм/год; при перемешивании со скоростями 8 л/ч и 85 мин<sup>-1</sup> для титана ВТ1-1 соответственно 1,8 ... 1,87 и 11,2 ... 11,8 мм/год; для 08Х18Н10Т соответственно 1,7 ... 1,8 и 14,3 ... 15,5 мм/год.

При переходе от одного растворителя к другому меняется энергия сольватации ( $W_c$ ) и энергия адсорбции ( $W_{адс}$ ) компонентов среды поверхностью металла.

В результате адсорбции компонентов среды при  $W_{адс} > W_c$  (случай образования соединений устойчивой валентности) происходит торможение ионизации металла.

При  $W_c > W_{адс}$  преимущественно происходит процесс перехода в раствор сольватированного иона металла. Скорость коррозии повышается [1].

Смещение нормального потенциала водородного электрода  $E_{H_2}^0$  в отрицательную сторону в основных раствори-

Таблица 11.4

**Влияние природы растворителя на скорость электрохимических реакций при разной конфигурации**

Определяющий или влияющий фактор	
Концентрационная поляризация	Химическая поляризация
$J_a = K_a \frac{zFD'}{l} \frac{[c] - [c_0]}{\delta}$ <p>где <math>J_a</math> — анодный ток, эквивалентный скорости растворения при отсутствии побочных окислительных процессов; <math>K_a</math> — коэффициент пересчета; <math>z</math> — число электронов, участвующих в реакции; <math>F</math> — число Фарадея; <math>D'</math> — коэффициент диффузии; <math>l</math> — число частиц реагента; <math>[c]</math>, <math>[c_0]</math> — соответственно концентрация частиц у поверхности электрода и в объеме раствора; <math>\delta</math> — толщина приэлектродного слоя</p>	$J_a = K_a a_{A^u} \exp\left(\frac{\beta zF}{RT} E\right);$ $J_k = K_k a_{A^{u+z}} \exp\left(\frac{-\alpha zF}{RT} E\right),$ <p>где <math>J_a</math>, <math>J_k</math> — соответственно анодный и катодный ток; <math>K_a</math>, <math>K_k</math> — соответственно коэффициент пересчета для анодного и катодного токов; <math>A^{u+z}</math>, <math>A^u</math> — ион металла (соответственно, окисленная и восстановленная форма), <math>a_{A^u}</math>, <math>a_{A^{u+z}}</math> — соответственно активность ионов на границе «двойной слой — нейтральный раствор»; <math>\beta</math>, <math>\alpha</math> — числа переноса анодного и катодного процессов; <math>z</math> — число электронов, участвующих в реакции; <math>F</math> — число Фарадея; <math>E</math> — электродный потенциал; <math>R</math> — газовая постоянная; <math>T</math> — абсолютная температура</p> <p>Растворитель влияет на коэффициент активности, энергию сольватации, коэффициенты переноса анодного и катодного процессов</p>
<b>Снижение скорости коррозии</b>	
<p>Образование малоподвижных ассоциатов Низкая диэлектрическая проницаемость Наличие одинаковых химических свойств у растворителя и растворенного вещества</p>	<p>Снижение полярности растворителя, отсутствие заместителей с отрицательным индукционным эффектом Низкая диэлектрическая проницаемость</p>

Определяющий или влияющий фактор	
Концентрационная поляризация	Химическая поляризация
Понижение растворимости кислорода с ростом температуры	Наличие одинаковых химических свойств у растворителя и растворенного вещества Хемосорбция молекул растворителя, препятствующая проникновению разряжающихся частиц к электроду
<b>Повышение скорости коррозии</b>	
Присутствие электропроводных добавок (воды, осадков продуктов коррозии) Перемешивание, повышение скорости потока за счет изменения сечения аппарата, разности температур Снижение вязкости при повышении температуры Повышение концентрации воды в условиях солевой пассивности	Присутствие электропроводных добавок (воды, осадков продуктов коррозии) Конкурирующая адсорбция между молекулами воды, в условиях окисной пассивности и молекулами растворителя

телях облегчает процесс кислородной деполяризации. В кислых растворителях отсутствие данных о значении  $E_{H_2}^0$ , протяженности шкалы рН затрудняет вывод о виде деполяризации. В растворах кислот в спиртах катодный процесс связан с разрядом ионов водорода.

Заключение о наличии кислородной деполяризации позволяет сделать высокая растворимость кислорода в спиртах (в 4 ... 8 раз выше, чем в воде). В кислых спиртовых растворах и в органических кислотах возможна смешанная кислородно-водородная деполяризация. Преобладание того или иного вида деполяризации зависит от кислотности раствора и парциального давления кислорода. Результаты исследований катодного процесса сведены в табл. 11.5.

Повышенная агрессивность кислот в амфотерных растворах связана с более высокой активностью оксоние-

вых ионов и с затрудненностью пассивации окисного типа, наступающей в присутствии гидроксильных ионов.

Исключения составляют некоторые кислородсодержащие растворители с высокой адсорбционной способностью, например диметилсульфоксид [1].

При воздействии совершенно безводных кислых спиртовых растворов или растворов органических кислот на коррозионно-стойкие стали, Mg, Al, Pb, Cr, Ti, Fe или его сплавы происходит активное растворение металла. Отсутствует пассивность Zr в солянокислых растворах этанола; сплавов ЭП-814, ЭП-567 в растворах HCl (1...20 %) в метаноле, этаноле, изопропиловом спирте, бутаноле, октаноле, изооктаноле; коррозионно-стойких сталей в безводной уксусной кислоте; сплава Ti—8Al—Mo—V в растворе HCl (0,4 %) в метаноле.

Прямолинейный характер зависимости скорости коррозии от времени для Fe, Ni, Cu, Al в растворах ацетона, этанола, уксусной кислоты в присутствии добавок минеральных кислот и для Fe, Ti, Ni, Cu, Mo в деаэрированных растворах M ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) = 1 моль/л свидетельствует об отсутствии пассивации в безводных растворах.

В присутствии небольших добавок воды, недостаточных для пассивации, и при потенциалах более положительных, чем потенциал питтингообразования  $E > E_{\text{питг}}$ , в растворах кислот, солей в неводных растворителях, галоидосодержащих спиртах, органических кислотах происходят локальные разрушения металла — питтинг, язвенная коррозия, коррозионное растрескивание [1, 4—6].

Закономерности, такие, как зависимость  $E_{\text{питг}}$  от вида и концентрации агрессивных анионов, температуры, близость значений  $E_{\text{питг}}$  и потенциала коррозионного растрескивания  $E_{\text{к.р.}}$ ,  $E_{\text{питг}}$  и потенциала межкристаллитной коррозии  $E_{\text{мнк}}$ , установленные для этих видов коррозии в водных растворах, справедливы и для органических сред.

Питтингообразование, коррозионное растрескивание, межкристаллитная коррозия в неводных растворителях наступают при очень низких концентрациях агрессивных анионов  $\left[ c(\text{NaCl}) = 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$  или других галоидов, в присутствии анионов органических кислот (уксусной, масляной, адипиновой), анионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ .

Механизм катодного процесса в неводных растворах кислот

Вид деполяризации			
Водородная		Кислородная	
Металл	Раствор	Металл	Раствор
Zr	HCl в метаноле	XH70MФ, XH65MB	HCl в метаноле
08X18H10T	HCl в этиленгли- коле	Cu, Ст3	NaCl в водно-эти- ленгликолевых смесях
Ст3	HCl в безводных первичных спир- тах	03H79M27Ф	HCl в этаноле
Fe, Ni, Zn	HCl в метаноле	Cu	HCl в водно-гли- цериновых рас- творах
Cr	$c(\text{HCl}) = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	Ni	HCl в этаноле
Fe, Ni, Cd	$2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ в спир- тах с $n$ от 1 до 9	Ст3	Диэтиленгликоль
Zn, Al, Ti, Cu, Pb	Уксусная, про- пионовая, капро- новая, каприло- вая кислоты	Ст10	5Н бензольный раствор масля- ной кислоты; $(\text{H}_2\text{O}) = 0,25 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$
08X18H10T, 08X22H5T, 08X21H6M2T	10 ... 80 % ук- сусная кислота $c(\text{NaCH}_3\text{COO}) =$ $= 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ в $\text{CH}_3\text{COOH}$	Fe	Масляная кисло- та
Fe, Ni, Ti, Cr, Cr—Ni	20 % HCl в эта- ноле	Ст3	Водный раствор муравьиной ки- слоты
Ti+32 % Mo	$c(\text{HCl}) =$ $= 1 \text{ моль/л};$	Ti	Уксусно-кислые среды
08X18H10T	$3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ в этаноле	Cu, Mo, сплавы XH65MB, Ti+32 % Mo	Концентрирован- ная уксусная ки- слота, содержа- щая $\text{O}_2$ или дру- гие окислители
Сталь угле- родистая	Диэтиленгли- коль, продукты его окисления		

Для неводных растворов характерно большее число разрушений при незначительной глубине их. Отмечалось, что хлорзамещенные кислоты вызывают питтинг благодаря адсорбции и вытеснению кислорода из окисного слоя. По сравнению с галоид-ионами влияние других радикалов ( $C_6H_5$ ,  $CH_3CO$ ,  $NH_2$ ) и кратных связей незначительно.

## 11.2. Методы защиты от коррозии в органических электропроводящих средах

Основной пассивирующий агент в органических средах — вода. Ее минимальное содержание  $C_{H_2O_{кр}}$  определяется природой растворителя, концентрацией активирующих анионов и металлом (табл. 11.6). По мере увеличения концентрации  $C_{H_2O}$  увеличивается пассивная область, наблюдается снижение токов активного растворения, пассивации  $E_{пас}$ , полной пассивации  $E_{пт}$ . Потенциалы  $E_{пт}$  и  $E_{к,р}$  сдвигаются в область положительных значений. После достижения определенного значения содержания воды для каждого случая коррозии процесс протекает по механизму, присущему водным растворам.

Кроме воды пассивацию могут вызывать кислородсодержащие группы растворителя благодаря адсорбционному взаимодействию с металлом, например: пассивация никеля в растворах  $HClO_4$ ,  $NaClO_4$  в диметилсульфоксиде; торможение ионизации меди в уксуснокислых растворах ацетата натрия. При отсутствии активирующих ионов спирт может быть донором кислорода, достаточно эффективным для роста окисных пленок на металле.

Ускорение коррозионных процессов в неводных растворителях вода вызывает в случаях:

гидролиза галоидосодержащих соединений с выделением галоидных кислот (гидролиз трихлоруксусной кислоты, трихлорэтилена);

повышения растворимости комплексов, образованных металлом и растворителем; гидролиза продуктов реакции «металл—растворитель»;

повышения электропроводности, диссоциирующих свойств, снижения вязкости и снятия диффузионных ограничений;

повышения сольватирующей способности смешанного, водноорганического растворителя. На основании выше-

Таблица 11.6

 Концентрация воды в органических средах,  
 необходимая для пассивации металлов

Среда	Металл	$c_{H_2O}^{\% \text{кр}'}$
$CH_3OH$ ; $c(HCl) = 1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	Cr	10
$c(CH_3COOH) = 0,5 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ ; $c(CH_3COONa) =$ $= 0,5 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ ; $HCONH_2$	Fe	5
$c(1/2 H_2SO_4) = 0,2 \dots 2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ , $CH_3OH$	Fe	> 10
$HCON(CH_3)_2$ ; $c(1/2 H_2SO_4) = 2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	Fe	$\approx 0,2$
$(CH_3)_2HCO$ , $H_2SO_4$	Ni	5
$CH_3CN$ ; $H_2SO_4$	Ni	> 3
$CH_3OH$ ; $c(HClO_4) = 0,005 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ ; $c(LiClO_4) =$ $= 0,05 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ ,	Ni	3
$c\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) = 2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ , $CH_3CN$	Ni	$\approx 3$
$c\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) = 2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ ; $HCON(CH_3)_2$	Ni	$\approx 0,2$
$NaClO_4$ , ROH	Ti	0,5
$CH_3OH$ ; $c(NaF) = 1 \cdot (10^{-1} \dots 10^{-3}) \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	Ti	> 2
$(CH_3)_2HCON$ ; $c(LiNO_3) = 0,05 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	Ti	> 4
$CH_3OH$ ; 0,4 % HCl	Ti—8Al— 1Mo—1Va	3
$C_2H_5OH$ ; 20 % HCl	Zr	10
$(CH_3)_2N-CHO$ , $HCOOH$ ; $c(HCl) = 0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	08X17T	> 10

изложенного можно рекомендовать следующие методы защиты от коррозии в неводных средах:

создание условий для перехода металла в пассивное состояние путем введения определенного количества воды; уменьшение содержания агрессивных компонентов, понижение температуры;

уменьшение содержания катодных деполяризаторов — водорода (понижение кислотности), кислорода (деаэрация раствора);

введение ингибиторов коррозии;

уменьшение содержания воды в случае солевой пассивности или при отсутствии пассивности окисного типа; применение неметаллических материалов в условиях, исключающих накопление статического электричества, в том числе:

эмалей с электропроводящим грунтовым покрытием, фторопластов, стеклопластиков с углеродистым наполнителем, стеклянных трубопроводов с металлической облицовкой.

Целесообразно применение углеродистого оборудования, материал которого сочетает химическую стойкость, термостабильность и электропроводность.

Данные по перечисленным методам защиты оборудования химической промышленности в неводных средах приведены в гл. 26 2-го тома справочника.

## Список литературы

1. Агладзе А. Р. Особенности коррозионных процессов в органических средах Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. Т 9. 1982, с. 3—87.
2. Бейтс Р. Определение рН Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 398 с.
3. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
4. Коррозия сталей и сплавов в неводных средах. Обзорная информация. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. М.: НИИТЭхим, 1976. 81 с.
5. Parkins R. N., Hobroyd J. H. Corrosion, 1982, 38, N 5. 245 pp.
6. Renhard G., Irmischer Chr Werkst. U. Korr., 1983, 34, N 7. 365 pp.

## Глава 12

**Защита от коррозии в органических  
неэлектропроводящих средах****12.1. Особенности процесса коррозии в неводных средах**

К неэлектропроводящим органическим неводным средам относят неполярные жидкости, нефть и нефтепродукты, имеющие высокое удельное сопротивление (от  $10^5$  до  $10^{22}$  Ом·м), не образующие электролитов.

Нефть — смесь углеводородов с преобладанием метанового и нафтенового рядов. Высокомолекулярная часть не подвергнутой переработке нефти состоит из углеводородной и неуглеводородной части, а также гетероорганических соединений. В состав углеводородной части входят асфальтены и смолы. Неуглеводородная часть нефти содержит высокомолекулярные соединения, включающие наряду с углеродом и водородом кислород, серу, азот и металлы.

Нефтепродукты представлены в основном этилированными и неэтилированными авиационными и автомобильными бензинами, реактивными, дизельными и котельными топливами и мазутами, маслами и смазочными материалами различных типов.

Многие нефтепродукты содержат значительное число непредельных соединений и могут легко окисляться.

Хлорированные углеводороды представляют собой высокоподвижные прозрачные жидкости. При контакте с воздушной средой (кислород, вода), а также с металлами и продуктами коррозии эти жидкости подвергаются довольно значительным химическим превращениям, например, гидролизу. Это стимулирует коррозию металла и изменение свойств в такой степени, что он может стать непригодным для употребления.

Наиболее важны в техническом отношении такие хлорорганические жидкости, как четыреххлористый углерод, хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорэтилен, гексахлорбутadiен (гексол), гексахлорциклопентадиен и другие хлоруглеводороды.

В качестве конструкционных материалов для изготовления резервуаров, цистерн, тары и трубопроводов ис-

пользуют главным образом низкоуглеродистые стали (ГОСТ 380—71 и ГОСТ 19281—73) [2]. Для некоторых типов резервуаров большой вместимости и трубопроводов применяют низколегированные стали. Например, в резервуарах вместимостью 30 и 50 тыс. м<sup>3</sup> используют сталь марки 09Г2АФ. Горизонтальные резервуары, автоцистерны, котлы железнодорожных цистерн изготавливают из мартеновской стали марки СтЗкп, СтЗ, Ст4кп, Ст10, сталь 20.

При рассмотрении коррозии в неводных средах следует иметь в виду, что растворимость воды в них очень мала, а ее «избыток» при определенной температуре выделяется прежде всего на более холодных стенках емкостей. С другой стороны, растворимость таких газов, как кислород и сероводород, в неводных жидкостях намного выше, чем в воде.

На рис. 12.1, а представлена схема развития коррозионного процесса разрушения металла под каплей электролита в окружении неводной среды, т. е. в условиях избирательного смачивания [7].

Поскольку углеводороды и другие неполярные органические жидкости, характеризующиеся более малым, чем вода, поверхностным натяжением, смачивают практически все твердые тела, в том числе и металлы, то под каплей воды в первый момент ее контакта с металлической поверхностью возникает тонкая прослойка неводной жидкости. Постепенно поверхность металла под неводной средой окисляется или сульфидизируется и становится гидрофильной. Благодаря этому происходит инверсия смачиваемости металла, углеводородная прослойка прорывается и капля электролита приходит в непосредственное соприкосновение с металлом. Вслед за этим начинается разрушение защитной пленки, а в дальнейшем — интенсивный коррозионный процесс.

На рис. 12.2, в представлено изменение во времени скорости коррозии СтЗ при ее контакте с обводненным легким углеводородом (бензином), содержащим сероводород. Для начальной стадии взаимодействия металла с углеводородом характерно наличие индукционного периода, в течение которого на поверхности металла происходит образование капель воды и их растекание из-за инверсии смачиваемости по сульфидизированной поверхности. За-

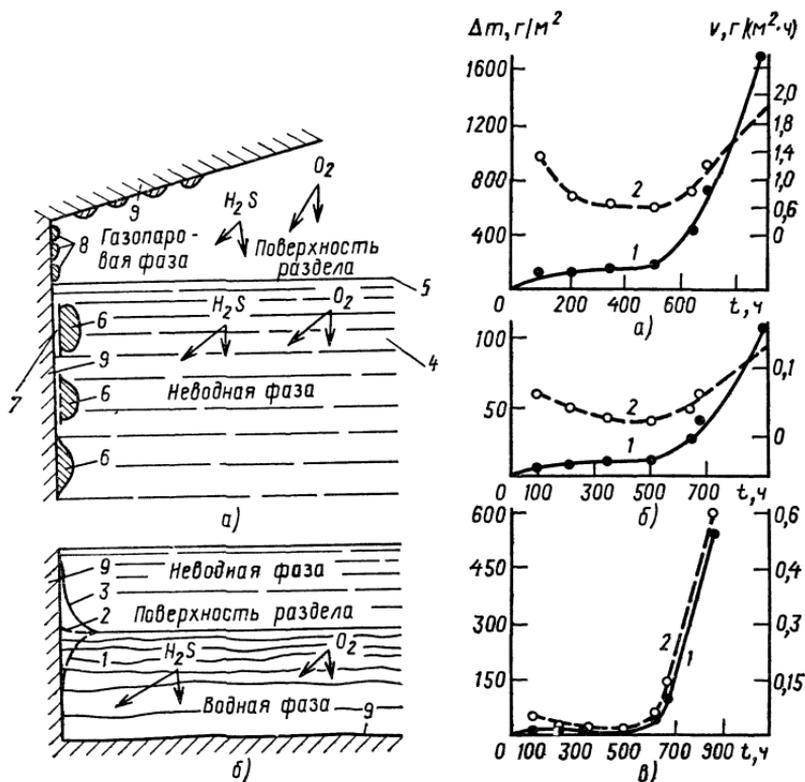


Рис. 12.1. Схема развития коррозии металла:

*a* — под каплями электролита; *б* — на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей;

1, 2, 3 — последовательное изменение формы поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей на границе раздела с металлом; 4, 5 — поверхность раздела в объеме среды и на границе с газопаровой фазой; 6 — капли воды в неводной среде; 7 — прослойка неводной жидкости под каплями воды; 8 — капли воды и неводной среды в газопаровой фазе; 9 — стенка резервуара (сталь)

Рис. 12.2. Изменение характеристик (потери массы  $\Delta m$  и скорости  $V$ ) коррозии Ст3 во времени при соприкосновении металла со средой в присутствии сероводорода:

*a* — одновременно с водной и углеводородной фазой среды; *б* — с водной средой; *в* — с легким углеводородом

тем начинается разрушение защитной пленки сульфида на металле, а через 500 ... 600 ч — интенсивное разрушение металла под действием рыхлого осадка сульфида железа.

Аналогичный характер носит коррозионное разрушение металла в неводных жидкостях в присутствии кислорода воздуха, с той лишь разницей, что индукционный период может быть более длительным, а коррозия металла после разрушения окисной пленки протекает с меньшей интенсивностью, чем в присутствии сероводорода. На практике индукционный период в разрушении металла отмечен лишь в начальный период заполнения емкостей топливом. В дальнейшем коррозионный процесс идет на постоянно окисленной поверхности.

Скопление воды в нижней части емкостей также создает трехфазную границу раздела и другой вид коррозионного разрушения металла — на границе раздела с двумя несмешивающимися жидкостями противоположной полярности.

Растворимость воды уменьшается в ряду: непредельные, ароматические и парафиновые углеводороды. С увеличением молекулярной массы углеводородов растворимость в них воды уменьшается, с повышением температуры — повышается. Помимо этого вода уже находится в неводных жидкостях в виде эмульсии, стабилизированной поверхностно-активными примесями этих жидкостей, а также в свободном состоянии.

В табл. 12.1 приведены данные по содержанию воды в легких углеводородах.

В хлорорганических жидкостях растворимость воды в целом ниже, чем в углеводородах. Так, например, в тетрахлорэтилене растворимость воды при температуре 25 °С составляет всего 0,011 %. Все нефтепродукты и хлорорганические жидкости способны растворять достаточно большое количество кислорода, намного больше, чем вода.

Таблица 12.1

Зависимость растворимости воды в бензене от температуры

Температура, °С	Растворимость, см <sup>3</sup> /л	Температура, °С	Растворимость, см <sup>3</sup> /л
5	0,043	27	0,071
10	0,050	32	0,079
15	0,057	38	0,086
21	0,064	43	0,095

Растворимость кислорода зависит от плотности и температуры нефтепродукта, а также от парциального давления паров кислорода над зеркалом жидкости. Чем меньше плотность нефтепродукта и его температура, тем выше растворимость кислорода. С увеличением давления паров в газовой фазе содержание кислорода в нефтепродуктах увеличивается (табл. 12.2).

Нередко встречаются случаи, когда при длительном хранении нефти и нефтепродуктов они постепенно обогащаются сероводородом в результате появления в водной фазе среды сульфатовосстанавливающих бактерий, продуктом жизнедеятельности которых является сероводород.

Коррозионная агрессивность нефтепродуктов определяется содержанием в них веществ, способных в процессе хранения и перекачки к самоокислению и затем к взаимодействию через водные прослойки с контактирующими с ними конструктивными материалами. К этим веществам относят серосодержащие соединения (сероводород, элементарная сера, меркаптаны, сульфидная, сульфоновая, серная и сернистая кислоты); кислородсодержащие соединения (карбоновые кислоты, спирты, гидроперекиси, угольная кислота); азотсодержащие соединения основного характера, вызывающие коррозию алюминиевых сплавов.

При контакте непредельных углеводородов с металлами процесс их окисления дополнительно усиливается благодаря каталитическим свойствам металлов и их окислов. В целом, оценивая влияние на коррозию веществ, появляющихся в нефтепродуктах в процессе их самоокисления,

*Таблица 12.2*

**Зависимость растворимости кислорода от парциального давления в воде и нефтепродуктах при 25 °С**

Парциальное давление, кПа	Растворимость кислорода, см <sup>3</sup> /л		
	Вода	Газойль	Пентан
13,3	6,0	20,3	70,0
21,3	9,6	32,0	132,0
53,3	24,0	81,0	304,0
101,3	45,7	154,0	576,0

следует указать, что их роль в стимулировании разрушения металла все же невелика на фоне действия таких основных коррозионных агентов, как кислород и сероводород.

Более значимы в коррозионном отношении химические изменения, происходящие в хлорорганических жидкостях. Эти жидкости в большей или меньшей степени подвержены гидролизу с образованием кислых и других сложных органических соединений, растворимых в воде и придающих ей кислые свойства.

Активными катализаторами процесса гидролиза хлорорганических жидкостей служат различные металлы и их соли. По степени стимулирования гидролиза и стойкости к коррозии в некоторых хлорорганических жидкостях конструкционные металлы могут быть расположены в следующий ряд: титан — сталь 10X18H9T — алюминий — железо — медь, что обусловлено различной степенью разрушения их защитных пленок, скоростью образования на этих металлах продуктов коррозии и другими факторами.

Кислые продукты гидролиза хлорорганических соединений, попадая в водную фазу этой среды, переводят коррозионный процесс с кислородной на смешанную кислородно-водородную деполяризацию, что вызывает повышенную по сравнению с нефтепродуктами коррозионную агрессивность хлорорганических сред.

На процессы коррозии при хранении и перекачке углеводородных топлив влияют температура вводимого в емкость нефтепродукта, частота и скорость заполнения и опорожнения резервуара, объем газовоздушного пространства, определяемого типом используемой крышки резервуара (стационарной или плавающей), и ряд других факторов.

## 12.2. Методы защиты от коррозии в органических неэлектропроводящих средах

Снизить коррозию емкостей и трубопроводов, контактирующих с неводными жидкостями, можно, уменьшая коррозионную агрессивность этих жидкостей и повышая коррозионную стойкость (защищенность) металлов, с которыми они соприкасаются.

**Защитные покрытия** на внутреннюю поверхность емкостей и резервуаров наносят следующим образом: емкость освобождают от хранимой жидкости, обеспечивают вентиляцией, механизмами и устройствами для проведения изоляционных работ, проводят очистку металлической поверхности от различного рода загрязнений. На подготовленную поверхность наносят грунтовочный слой, затем определенное число слоев лакокрасочных покрытий с промежуточной сушкой (отверждением). Заключительная операция — контроль за сплошностью нанесенной системы покрытий.

К защитным покрытиям, используемым для изоляции внутренней поверхности емкостей, резервуаров и трубопроводов от агрессивного воздействия неводных жидкостей, предъявляют следующие требования: они должны обладать стойкостью и обеспечивать защиту металла в нефти и нефтепродуктах и других неводных жидкостях, в том числе и в водной фазе этих сред в достаточно широком интервале температур (от  $-50$  до  $+50$  °С); не ухудшать качества хранимых в емкостях жидких продуктов; не накапливать в опасных размерах заряды статического электричества; иметь достаточно длительный срок службы (не менее 5 лет), высыхать (отверждаться) при температурах 10 ... 25 °С.

Наиболее широко для нанесения внутри емкостей и резервуаров применяют отверждаемые при обычных температурах и удовлетворяющие большинству перечисленных требований материалы на основе смол эпоксидных, полиэфирных, полиуретановых, хлоркаучуковых и их композиций.

Лакокрасочные материалы, содержащие в качестве наполнителя цинковый и алюминиевый порошки, относят к группе протекторных покрытий. Для изготовления цинкнаполненных лакокрасочных материалов используют различные связующие: эпоксидные, полиуретановые, хлоркаучуковые смолы, а также в некоторых случаях связующие на неорганической основе — силикаты щелочных металлов кремнийорганических смол. Благодаря повышенной стойкости к атмосферной коррозии и к действию влаги, конденсирующейся из газового пространства резервуара, к нефтяным продуктам и органическим растворителям эти протекторные покрытия при высококачественном

нанесении не уступают по коррозионной стойкости органическим покрытиям.

Эпоксидные смолы модифицируют различными пленкообразующими добавками, что расширяет область их применения. Свойства этих покрытий во многом определяют применяемые отвердители [4].

Полиуретановые материалы позволяют получать очень прочные и эластичные покрытия с высокой коррозионной стойкостью. Отверждение их идет с выделением тепла, это — их преимущество. Недостаток состоит в необходимости применения токсичных отвердителей, которые, однако, за короткое время связываются с основным материалом и теряют токсичные свойства.

Лакокрасочные материалы на основе хлоркаучуков обладают высокой коррозионной стойкостью к действию концентрированных растворов солей, нефтепродуктов, устойчивы к атмосферным осадкам, имеют повышенные физико-механические свойства и малую склонность к растрескиванию.

Одно из важных направлений в применении лакокрасочных материалов — снижение концентрации растворителей. Это позволяет наносить меньшее число слоев защитных покрытий.

**Ингибиторы коррозии** повышают защитную способность покрытий.

Наиболее высокие защитные свойства многие лакокрасочные покрытия проявляют при комплексном их использовании. Например, высокую коррозионную стойкость показали покрытия на основе эпоксидных смол, нанесенные по цинкнаполненной протекторной эпоксидной грунтовке. Эффективно применение присадок в неводных жидкостях, способных образовывать на поверхности металла защитные ингибированные пленки барьерного типа. В качестве таких присадок для топлив и масел рекомендовано большое число органических соединений, включающих амины, аминспирты, их соединения с сульфокислотами, жирными кислотами, эфирами, альдегидами, кетонами [5, 6]. В качестве ингибиторов коррозии в различных водонефтяных средах в нашей стране и за рубежом большое распространение нашли алифатические амины и диамины и их производные (например, отечественные марки ИКБ-4, АНП-2 и др.); имидазолины и их

производные (ИКБ-2, СК-378 и др.); четвертичные аммониевые основания и их производные (Арквады, ГИПХ и др.); производные пиридина (катапины, КПИ, И-1-А, «Север-1», И-1-Д и др.) [5].

Все эти присадки и ингибиторы коррозии имеют общую особенность — это поверхностно-активные вещества, имеющие дифильную структуру и способные образовывать на защищаемой поверхности или на границе раздела жидких фаз особые ориентированные и структурированные пленки барьерного типа, подобные по структуре пленке жидких кристаллов или биологических мембран. Эти пленки тормозят не только электродные реакции коррозионного или химического процесса взаимодействия среды с металлом, но главным образом блокируют или затрудняют проникновение самой агрессивной среды (водной фазы) к металлической поверхности, что позволяет этим реагентам даже при малых концентрациях (ниже 0,01 %) резко снижать скорость взаимодействия металла с агрессивной средой. Однако их применение возможно лишь в условиях длительного хранения нефти и топлив в резервуарах. При оперативном хранении этих жидкостей (частом заполнении и опорожнении резервуаров) применение добавок неэкономично.

В хлорорганических жидкостях для торможения коррозии используют два типа добавок: стабилизаторы и ингибиторы. Стабилизаторы снижают скорость окисления и гидролиза хлорорганических жидкостей, а ингибиторы формируют на защищаемой металлической поверхности особый барьер, препятствующий непосредственному контакту металла и неводной жидкости. Стабилизаторы, как правило, состоят из акцепторов кислых продуктов гидролиза и их соединений, связывающих следы влаги в них. К таким присадкам относят азотсодержащие, кислородсодержащие, серусодержащие и фосфорсодержащие соединения, неорганические и металлоорганические соединения. Некоторые из этих соединений выполняют одновременно функции стабилизаторов и ингибиторов коррозии.

Для противокоррозионной защиты нижней части резервуаров (поясов и днища), где скапливается минерализованная вода, используют электрохимическую защиту. Наиболее разработана и нашла промышленное внедрение

протекторная защита от коррозии внутренней поверхности резервуаров.

Протекторы представляют собой электроды из специальных легких сплавов на основе магния, цинка и алюминия с различными добавками, обладающих более отрицательными электродными потенциалами, чем металл защищаемых сооружений.

Марки протекторов следующие: ПМР, МП1, АП1, ЦП1.

Существуют также марки протекторных сплавов, регламентируемых, например, ОСТ 5.3072—75 «Протекторы для защиты морских судов от коррозии». Сплавы пригодны для использования в резервуарах для хранения топлив и других неводных жидкостей [1].

При электрическом контакте стенки стального сооружения резервуара с протектором через минерализованную воду в резервуаре образуется электрохимический элемент, анодом которого становится медленно растворяющийся протектор, а некорродируемым катодом — защищаемый объект.

Совокупность защищаемого сооружения, протекторов, окружающей их электропроводной среды и соединительных проводов образует систему протекторной защиты резервуара.

Основные параметры системы протекторной защиты — электродный потенциал стенки резервуара в водной фазе среды и плотность тока на защищаемой поверхности. К параметрам протектора относят также рабочий потенциал и ток протектора, сопротивление растеканию тока, сопротивление токопровода, срок действия протектора и др.

Электрохимическая защита имеет ограничения: использование только в водной фазе, скапливающейся в нижней части резервуаров; сложность устройства; дефицит цветных металлов и, относительно, слабый эффект защиты в условиях образования на защищаемом металле макроэлектрохимических пар «железо—сульфид». Чаще же всего электрохимическая защита — составная часть комплексной защиты резервуаров, включающей кроме нее применение защитных покрытий и ингибиторов коррозии. Комплексная защита наиболее перспективна для различных отраслей промышленности.

## Список литературы

1. Дизенко Е. И. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров. М.: Недра, 1978. 199 с.
2. Лыков М. В. Защита от коррозии резервуаров, цистерн, тары и трубопроводов для нефтепроводов безостойкими покрытиями. М.: Химия, 1978. с. 21—22.
3. Современные способы и составы для подготовки поверхности металлов перед окраской. Обзорная информация НИИТЭХИМ. Сер. «Технология лакокрасочных покрытий». М.: 1983. 24 с.
4. Судовые лакокрасочные покрытия. Обзорная информация НИИТЭХИМ. Сер. «Лакокрасочная промышленность». М.: 1983. 32 с.
5. Фукс И. Г. Добавки к пластичным смазкам. М.: Химия, 1982, с. 88—120.
6. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Тетерина Л. Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. М.: Химия, 1978. 304 с.
7. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Г. А. Коллоидная химия. М.: Изд. МГУ, 1982. 97 с.

## Глава 13

### Защита от коррозии в расплавах солей

#### 13.1. Применение расплавленных солей в технике. Особенности, Механизм, Кинетика процесса коррозии, Факторы, Методы защиты

После работ Х. Деви (1806 г.) и М. Фарадея (1810 г.) расплавленные соли стали находить все более широкое применение в технике. И особенно их использование получило развитие в современном производстве, когда появились разнообразные источники тока и возможность получать огромные количества электроэнергии, необходимой для нагрева солей и их переработки.

Только электролизом солевых расплавов можно получать наиболее активные металлы, такие, как Li, Na, K, Ca, Mg, Al и др.

Промышленное производство и очистка Ti, Zr, Hf, Th, Be, V, Ta, Nb, Mo, W редкоземельных металлов также осуществляются электролизом расплавленных солей.

Значительное развитие получила в последние годы высокотемпературная электрохимия. Расплавленные соли могут быть использованы как среды для нанесения покрытий из индивидуальных металлов и сплавов как путем электролиза, так и за счет бестокового переноса, цемента-

## Список литературы

1. Дизенко Е. И. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров. М.: Недра, 1978. 199 с.
2. Лыков М. В. Защита от коррозии резервуаров, цистерн, тары и трубопроводов для нефтепроводов бензостойкими покрытиями. М.: Химия, 1978. с. 21—22.
3. Современные способы и составы для подготовки поверхности металлов перед окраской. Обзорная информация НИИТЭХИМ. Сер. «Технология лакокрасочных покрытий». М.: 1983. 24 с.
4. Судовые лакокрасочные покрытия. Обзорная информация НИИТЭХИМ. Сер. «Лакокрасочная промышленность». М.: 1983. 32 с.
5. Фукс И. Г. Добавки к пластичным смазкам. М.: Химия, 1982, с. 88—120.
6. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Тетерина Л. Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. М.: Химия, 1978. 304 с.
7. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Г. А. Коллоидная химия. М.: Изд. МГУ, 1982. 97 с.

## Глава 13

### Защита от коррозии в расплавах солей

#### 13.1. Применение расплавленных солей в технике. Особенности, Механизм, Кинетика процесса коррозии, Факторы, Методы защиты

После работ Х. Деви (1806 г.) и М. Фарадея (1810 г.) расплавленные соли стали находить все более широкое применение в технике. И особенно их использование получило развитие в современном производстве, когда появились разнообразные источники тока и возможность получать огромные количества электроэнергии, необходимой для нагрева солей и их переработки.

Только электролизом солевых расплавов можно получать наиболее активные металлы, такие, как Li, Na, K, Ca, Mg, Al и др.

Промышленное производство и очистка Ti, Zr, Hf, Th, Be, V, Ta, Nb, Mo, W редкоземельных металлов также осуществляются электролизом расплавленных солей.

Значительное развитие получила в последние годы высокотемпературная электрохимия. Расплавленные соли могут быть использованы как среды для нанесения покрытий из индивидуальных металлов и сплавов как путем электролиза, так и за счет бестокового переноса, цемента-

ции и диспропорционирования ионов низших валентностей.

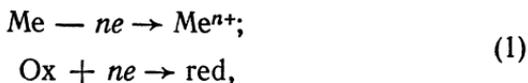
Широко используют солевые расплавы как среды для термической и химико-термической обработки металлов, для очистки от окалины стальных отливок и изделий после термообработки.

Перспективно применение расплавленных солей в крупномасштабной ядерной энергетике — как непосредственно в реакторах, так и при переработке ядерного горючего.

Эффективно использование солевых расплавов в качестве флюсов при пайке и сварке металлов, в процессах нефтепереработки и нефтехимии, а также в качестве электролитов новых источников тока (в топливных и регенеративных элементах) и ряде других областей новой техники. Однако промышленное применение солевых расплавов связано с проблемой стойкости материалов в этих средах и подбором соответствующих конструкционных материалов.

Коррозия металлов в расплавленных солях имеет специфические особенности. Благодаря высоким температурам сильно снижаются и практически исчезают затруднения для электронных переходов при ионизации металлов, разряде и перезаряде ионов, поэтому электродные реакции идут при потенциалах, близких к равновесным по отношению к приэлектродным слоям расплава. Расплавленные соли в большинстве своем — это ионные жидкости. Для них наиболее типично ионное состояние окислителя, даже в случае, когда окислитель — газ, например,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  и др. Фактические деполаризаторы — их ионные ассоциаты ( $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{TiCl}_6^{2-}$  и др.), а не нейтральные молекулы.

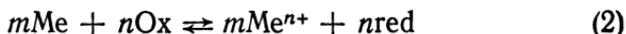
Коррозия металлов в расплавленных солях, как правило, имеет электрохимическую природу. Между поверхностью металла и солевой средой происходит ионный обмен:



где  $\text{Ox}$  — окислитель;  $\text{red}$  — восстановленная форма окислителя. А так как эти реакции практически идут без перенапряжения, то они могут протекать параллельно

на одних и тех же участках активной поверхности металла. Если поверхность металла (сплава) электрохимически гетерогенна, то процессы его окисления и восстановления будут идти на различных участках — анодных и катодных.

Коррозия металлов в солевом расплаве определяется знаком изменения свободной энергии процесса взаимодействия металла с расплавом. Если условный стандартный электродный потенциал металла имеет более отрицательное значение, чем условный формальный окислительно-восстановительный потенциал солевой среды, то равновесие процесса коррозии смещено в сторону:



образования ионов корродирующего металла  $\text{Me}^{n+}$ .

Благодаря высоким температурам, преимущественно ионной природе, высоким тепло- и электропроводностям солевых расплавов в них можно выделить три источника окислителей металлов. Это — сам солевой расплав, газовая атмосфера над ним (даже, если она не контактирует с металлом) и материал контейнера, в котором находится расплав.

В солевом расплаве окислителями металлов могут выступать как катионы, так и анионы, когда в их состав входят элементы в состоянии более высокой степени окисления (например,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrF}_6^{2-}$  и др.).

Различную окислительную активность катионов можно наблюдать при воздействии на металлы расплавов щелочных галогенидов, у которых анионы не участвуют в процессах окисления. Окисляя металл, катионы расплава восстанавливаются либо до низших валентностей, либо до элементарного состояния. Самыми слабыми окислителями в соответствии со значениями сродства атомов к электрону являются катионы щелочных и щелочно-земельных металлов. В расплавах их хлоридов, если другие окислители отсутствуют, скорость коррозии таких металлов, как Cu, Co, Ni, W, Mo и др., не превышает 0,001 мм/год, но активные металлы Y, Th, Zr, Ti, Ce и др. корродируют в этих расплавах со скоростью 1 ... 20 мм/год. Окислительная активность щелочных катионов может усиливаться из-за специфического взаимодействия между анионами соли и катионами корродирующего металла. Так, скорость

коррозии металлов в расплавах щелочных хлоридов увеличивается от NaCl к CsCl, в то время как сродство их атомов к электрону убывает от Na<sup>+</sup> к Cs<sup>+</sup>. Это связано с тем, что ионы корродирующего металла с анионами хлора образуют комплексные анионы [MeX<sub>n</sub>]<sup>m-</sup> более прочные в присутствии ионов Cs<sup>+</sup>, чем Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>. Устойчивость этих комплексных анионов зависит и от природы входящих в их состав лигандов. Так, с анионами F<sup>-</sup> образуются более прочные комплексы [MeF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, чем с ионами хлора Cl<sup>-</sup>, и это приводит к значительному повышению скорости коррозии металлов в хлоридофторидных расплавах по сравнению с чисто хлоридными [1]. В расплавах хлоридов щелочно-земельных металлов скорость коррозии металлических образцов убывает в ряду Mg<sup>2+</sup> → Ca<sup>2+</sup> → Sr<sup>2+</sup> → Ba<sup>2+</sup> в соответствии с ослаблением окислительной активности их катионов.

Более значительную коррозию металлов вызывают катионы высших степеней окисления, в том числе и их собственные. Например, железо корродирует в расплавах, содержащих дихлорид железа с образованием монохлорида, и особенно сильно в присутствии трихлорида. На рис. 13.1 приведены результаты сравнения скорости коррозии циркония и железа в расплавах хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов в наиболее чистых условиях.

В расплавленных кислородсодержащих солях металлы окисляются комплексными анионами CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и т. д. Их деполаризационная активность и продукты восстановления будут различны в зависимости от природы корродирующего металла. Так, активные цирконий и титан восстанавливают углерод карбонатных анионов до элементарного состояния, в то время как Mn и Fe — только до окиси углерода:



Освобождающиеся при этом анионы кислорода O<sup>2-</sup> образуют с ионами металла, как правило, тугоплавкие, т. е. малорастворимые оксисоединения, которые либо расплавляются в объеме расплава, либо оседают на поверхности корродирующего металла, образуя плотные,

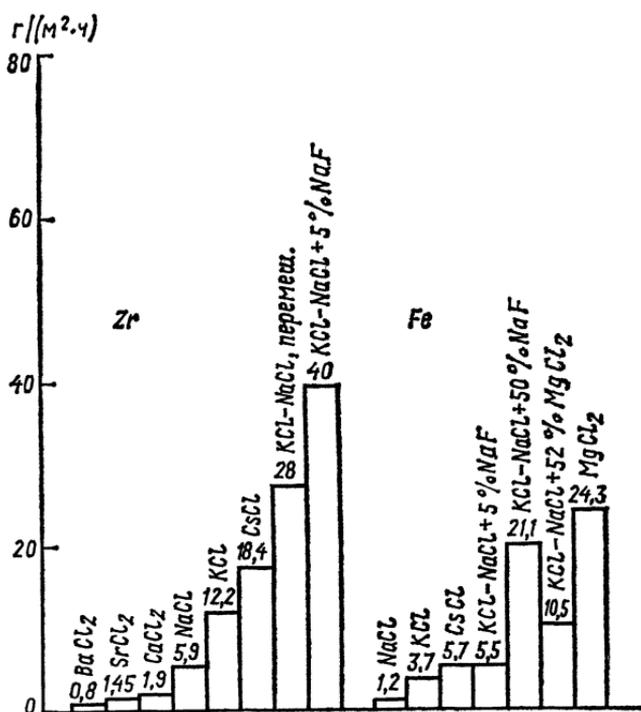
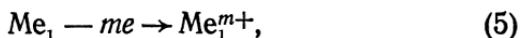


Рис. 13.1. Диаграмма зависимости скорости коррозии, г/(м<sup>2</sup>·ч), циркония и железа от состава расплава при 1173 К. Атмосфера инертная, время 4 ч

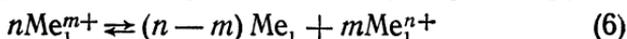
хорошо сцепленные с основой соли. В тех случаях, когда анионы кислородсодержащих солей присутствуют в качестве примесей в расплаве хлоридов щелочных или щелочно-земельных металлов, они могут усилить коррозию контактирующих с ними металлических изделий.

При высоких температурах в качестве окислителей металлов в солевых расплавах могут выступать не только компоненты соли, но и материал контейнера (тигля), даже не имеющий непосредственного контакта с термообрабатываемым металлом. Так, в расплавленных щелочных и щелочно-земельных хлоридах коррозия металлов может происходить за счет бестокового переноса ионов низших валентностей электроотрицательных металлов на электроположительные, если соответствующие исходные металлы

могут образовывать между собой сплавы. Явление бестокового переноса в расплавленных солях изучено и используется на практике для цинкования, борирования, алитирования, хромирования, силицирования сталей. Следует особо отметить, что сплавообразование металлов через солевой расплав имеет строго определенную направленность: химически более активный металл  $Me_1$  (электроотрицательный) корродирует в расплаве

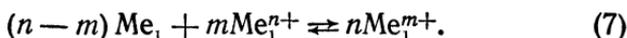


его ионы  $Me_1^{m+}$  низших степеней окисления конвективно переносятся к более электроположительному металлу  $Me_2$ , на поверхности которого они диспропорционируют:

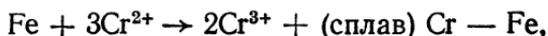


при  $n > m$ .

Образующиеся при этом атомы активного металла  $Me_1$  дают соответствующий сплав  $Me_1 - Me_2$ , а ионы  $Me_1^{n+}$  (высших степеней окисления), попадая к поверхности металла  $Me_1$ , усиливают его коррозию:



Так, например, скорость коррозии образца хрома в расплаве NaCl при 900 °C возрастает в 30 раз, если индифферентный по отношению к расплаву тигель из алунда ( $Al_2O_3$ ) заменить на железный. При этом хром корродирует  $Cr - 2e \rightarrow Cr^{2+}$ ; на поверхности железного тигеля идет реакция:



в результате которой в расплаве появляются ионы  $Cr^{3+}$ , усиливающие коррозию хрома. Скорость этого вида коррозии возрастает с повышением температуры, усилением перемешивания расплава и др.

В процессе бестокового переноса в расплавленных солях могут участвовать и неметаллические материалы (кварц  $SiO_2$ , алунд  $Al_2O_3$ , графит С и т. п.), если они растворимы в расплаве.

Рост массы образцов циркония (табл. 13.1) в опытах с кварцевым контейнером обусловлен взаимодействием

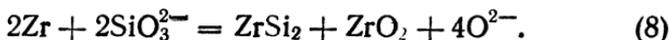
Таблица 13 1

Зависимость изменения массы образцов циркония в расплаве хлорида стронция от материала контейнера за 4 ч

Температура, К	Материал контейнера (тигля)	Изменение массы, г/м <sup>2</sup>	Концентрация циркония в расплаве, %	Химический состав твердых продуктов
1173	Кварц	+21	$3,1 \cdot 10^{-4}$	На поверхности образца слой $ZrSi_2$
1173	Алунд	-2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	
1223	Стекло-углерод	-266	0,176	На поверхности образца слабые следы травления
1223	Молибден	-229	0,142	Образец растравлен. В расплаве мелкодисперсный $ZrC$
				Образец растравлен. На поверхности тигля слой 0,02 мм сплава $Zr-Mo$

Примечание. Знак «+» соответствует увеличению, «-» — уменьшению массы образца

металла с силикатными анионами ( $SiO_3^{2-}$  или  $SiO_4^{4-}$ , образуемыми при растворении кварца в расплаве):

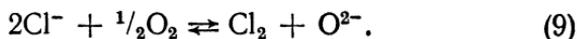


Контейнеры из алунда ( $Al_2O_3$ ) наиболее устойчивы в расплавах щелочных и щелочно-земельных хлоридов и коррозия циркония в них наименьшая. В тиглях из стеклоуглерода и молибдена растворение исследуемых образцов усиливается вследствие переноса и сплавления циркония через расплав с более электроположительным молибденом и частичками углерода, которые появляются в хлоридных расплавах при контакте их с углеграфитовыми материалами.

Коррозия металлов за счет бестокового переноса может происходить также в том случае, если в солевом расплаве есть градиент температур, так как с изменением температуры равновесие взаимодействия металла с его ионами низшей и высшей степеней окисления будет смещаться. И в зависимости от этого либо будет усиливаться корро-

зия металла, либо металл будет выделяться в расплав в мелкодисперсном состоянии.

Растворимость газов (кислорода, хлора, хлористого водорода, водяных паров и др.) в расплавленных солях мала. Однако растворы газов — окислителей в расплавленных солях вызывают значительную коррозию, даже если они не имеют непосредственного контакта с газовой средой. Кроме того, хлор может появляться в хлоридных расплавах вследствие взаимодействия кислорода воздуха с ионами хлора расплава



Известно, что константа равновесия (9) при 700 ... 900 °С соответственно равна  $1 \cdot 10^{-25}$  ...  $1 \cdot 10^{-20}$  и концентрации хлора и ионов кислорода в расплаве должны быть очень низкими. Однако в присутствии таких катионов, как  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  и др., которые с ионами кислорода образуют малорастворимые окислы, равновесие будет смещаться в направлении выделения хлора и тем интенсивнее, чем больше содержится в расплаве катионов — примесей. Хлор также может образовываться при разложении некоторых нестойких хлоридов, таких, как  $\text{FeCl}_3$ , который при 500 °С и выше разлагается на  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  и др.

Хлористый водород образуется при плавлении некоторых хлоридов как продукт их гидролиза. Ионы водорода, появляющиеся в расплаве хлоридов при растворении  $\text{HCl}$ , как и в водных растворах, весьма энергично окисляют металлы. Ионы водорода в солевые расплавы вносятся водой, попадающей из атмосферы, из материала контейнера и остающейся в плохо осушенной соли. На рис. 13.2 приведена диаграмма зависимости скорости коррозии циркония и железа в расплавах щелочных и щелочно-земельных хлоридов от природы атмосферы. Термодинамическая оценка процессов коррозии металлов в хлоридсодержащих солях отражена коррозионными диаграммами. Такие диаграммы составлены для различных металлов по отношению к расплавленным щелочам, нитратам, карбонатам, сульфатам. В них представлена зависимость электродных потенциалов металла от парциального давления хлора в системе (для хлоридов) либо от парциального давления углекислого газа (для карбонатов). Для характеристики окислительно-восстановитель-

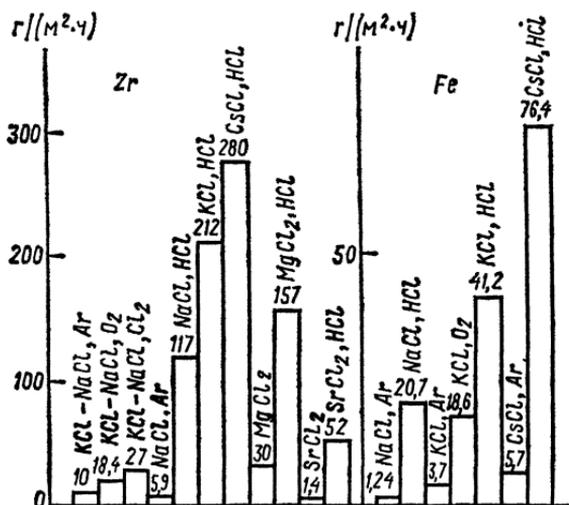


Рис. 13.2. Диаграмма зависимости скорости коррозии циркония и железа в хлоридных расплавах от природы атмосферы при 1173 К за 4 ч

ного потенциала расплавов, содержащих ионы кислорода, ввели показатель  $pO^{2-}$ , подобный рН для водных растворов С увеличением кислородного показателя растет окислительно-восстановительный потенциал среды.

В тех случаях, когда поверхность корродирующего металла не имеет элементов электрохимической гетерогенности и продукты коррозии хорошо растворимы в солевом расплаве, то коррозия протекает в условиях, близких к равновесным. Скорость ее контролируется диффузией ионов металла и окислителя между слоем, прилегающим к корродирующей поверхности, и объемом солевого расплава. Такие условия реализованы в расплавах хлоридов щелочных металлов в вакууме или в атмосфере инертного газа. При погружении в хлоридный расплав металла, потенциал которого имеет более отрицательное значение, чем значение окислительно-восстановительного потенциала среды, начинается окисление металла и переход его ионов в расплав за счет восстановления ионов, например, щелочного металла (2). По мере того, как ионы металла накапливаются в приэлектродном слое, потенциал смещается в сторону более положительных значений.

В реальных условиях поверхность металлов, особенно активных, не бывает электрохимически гомогенной. Часть поверхности может быть покрыта плотными оксидными пленками и фактическая плотность тока коррозии оказывается выше номинальной (рассчитанной на единицу геометрической поверхности металла). В результате этого растворение металла идет неравномерно. Как правило, интенсивнее растворяются границы зерен. Скорость коррозии металла возрастает при изменении толщины диффузионного слоя, например, при перемешивании расплава или при снижении вязкости среды. При повышении температуры коррозия усиливается за счет ускорения диффузии как окислителя, так и продуктов восстановления его. С уменьшением градиента концентрации ионов корродирующего металла в диффузионном слое коррозия его ослабевает.

Если продукты коррозии нерастворимы (частично или полностью) в солевом расплаве и накапливаются на металлической поверхности, то процесс коррозии либо замедляется, либо прекращается совсем. Скорость коррозии начинает контролироваться более медленной диффузией в твердых фазах (например, оксидных [5]).

В солевых расплавах при высоких температурах ограничен выбор способов защиты металлов от коррозии. Так, число веществ, которые можно было бы использовать в качестве ингибиторов, весьма мало — из него практически полностью исключены органические соединения.

Наиболее перспективные способы защиты металлов от коррозии в расплавленных солях следующие:

- пассивация продуктами самого коррозионного процесса, малорастворимыми в солевом расплаве;
- электрохимическая защита (катодная или анодная);
- применение сплавов повышенной коррозионной стойкости для конкретных условий (направленное легирование).

### 13.2. Защита пассивацией металлов в кислородсодержащих расплавленных солях

Пассивация металлов в солевых расплавах происходит в результате образования на их поверхности плотных слоев малорастворимых продуктов взаимодействия металла

с расплавом. Это, как правило, тугоплавкие вещества, прочно сцепленные с корродирующей поверхностью.

Наиболее часто пассивация металлов проявляется в расплавах солей кислородсодержащих кислот (нитратах, карбонатах и др.) или расплавленных галогенидах, содержащих комплексные анионы —  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др.

Коррозионную стойкость металлов в пассивном состоянии, эффективность защиты их от коррозии в солевых расплавах при пассивации исследуют в двух направлениях: электрохимическими методами изучают кинетику процессов, протекающих на металлах после пассивации; физическими и физико-химическими методами исследуют природу и структуру пассивирующих металл слоев.

Часто для получения наиболее достоверных сведений об эффективности защиты металла от коррозии при пассивации приходится сочетать оба эти направления исследований.

Поведение основных металлов и их сплавов исследовано практически во всех расплавленных кислородсодержащих солях и щелочах.

Расплавы щелочей используют в металлургической практике при 150 ... 500 °С для термообработки, для очистки от окалины и травления черных и цветных металлов. Окислительная способность расплавленных щелочей определяется ионами водорода, входящими в состав анионов  $\text{OH}^-$ . Кроме того, под воздействием кислорода воздуха в расплавах щелочей могут образовываться перекисные  $\text{O}_2^{2-}$  и надперекисные  $\text{O}_2^-$  ионы, которые являются энергичными окислителями, образующими с металлом окислы. Металлы Pt, Au, Ag, Ni, Nb, Ta, Fe, Zr пассивируются в расплавах щелочей. При этом поверхность металла покрывается слоем соответствующего оксида ( $\text{Ta} \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Zr} \rightarrow \text{ZrO}_2$ , на никеле образуется слой твердого раствора  $\text{Ni}_2\text{ONiO}$ ). В литературе отсутствуют данные о составе оксидов Au и Ag. Коррозионная стойкость защитных слоев в значительной степени зависит от состава атмосферы над расплавом и температуры. Так, например, коррозия никеля в щелочных расплавах в условиях инертной атмосферы незначительна, но уже небольшие примеси кислорода (объемная доля 0,5 %) в газовой среде вызывают заметное увеличение коррозионных потерь (0,14 г/м<sup>2</sup>·ч при 550 °С). В присутствии кислорода малорастворимые в щелочах

оксиды золота превращаются в соли — аураты, обладающие заметной растворимостью в этих средах.

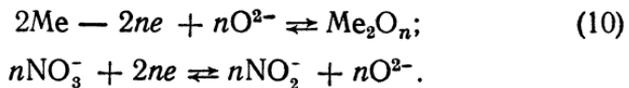
Влияние температуры в большей степени сказывается в расплавах щелочей на стойкости таких металлов, как железо, сталь, алюминий, магний. Так, например, срок эксплуатации установок из СтЗ для получения металлического натрия из расплава щелочей (310 ... 320 °С) достаточно длителен. Но уже при 350 °С скорость коррозии этой стали достигает 2,1 г/(м<sup>2</sup>·ч), и она становится непригодной для изготовления контейнера. Алюминий и магний при температурах до 480 ... 500 °С устойчивы к щелочам, но при более высоких температурах наблюдается их самопроизвольное диспергирование.

Расплавленные нитраты применяют в практике термической и химико-термической обработки металлов при 220 ... 600 °С и с добавками азотисто-кислых солей при 150 ... 600 °С, а также как электролиты химических источников тока. Они весьма перспективны для химической и электрохимической обработки металлов (бестокового и анодного оксидирования).

Анализ работ, в которых исследовано взаимодействие различных материалов с расплавленными нитратами, показал, что по своему поведению в них металлы могут быть разделены на четыре группы.

К первой группе относят благородные, такие металлы, как Au, Pt. При погружении в нитратный расплав на их поверхности образуются электропроводные оксидные пленки и они становятся индифферентными по отношению к расплаву.

Вторая группа включает Al, Ti, Zr, Nb, Ta, при взаимодействии которых с нитратными расплавами образуются пленки оксидов с весьма низкой электропроводностью и высокой до определенных температур коррозионной стойкостью (рис. 13.3). Появление оксидных слоев на поверхности металлов — результат реакций:



К третьей группе можно отнести Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mg, Ca, Li, которые в твердом состоянии способны пассивироваться при воздействии нитратного расплава благо-

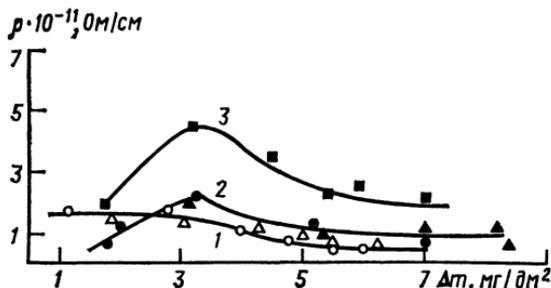


Рис. 13.3. Изменение ионной (ион  $O^{2-}$ ) проводимости пленки  $ZrO_2$  по мере увеличения массы при окислении:

1 — циркония в расплавах  $KNO_3-NaNO_3-NaNO_2(O)$ ;  $NaNO_3-KNO_3$  ( $\Delta$ );  
 2 — циркалоя-2 в расплавах  $KNO_3-NaNO_3-NaNO_2$  ( $\bullet$ );  $NaNO_3-KNO_3$  ( $\blacktriangle$ );  
 3 — циркалоя-2 в расплаве  $NaNO_2$

даря образованию на их поверхности плотных, прочно сцепленных с основой, оксидных пленок (табл. 13.2). Однако при их анодной поляризации первоначально возникшие оксидные пленки превращаются в кислородсодержащие соединения, переходящие в расплав, и электроды растворяются.

Особую группу составляют Cr, Mo, W. Они активны по отношению к нитратным расплавам и растворяются в них в виде хроматных, молибдатных, вольфраматных и более сложных комплексных анионов.

Изучение коррозии металлов в расплавленных щелочных карбонатах было обусловлено тем, что эти расплавы перспективны как электролиты высокотемпературных топливных элементов и как среды для термической и химико-термической обработки сталей и наиболее активных металлов, таких, как Ti, Zr, Al и их сплавов. Термодинамическая характеристика поведения металлов в расплавленных карбонатах может быть определена по диаграммам Пурбе. По термодинамическим данным рассчитали значения электродных потенциалов ряда металлов в тройной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия и калия по отношению к карбонатному электроду сравнения при  $600^\circ C$ . Их значения приведены в табл. 13.3. Экспериментальные исследования коррозии в этом же расплаве при  $600 \dots 800^\circ C$  показали, что взаимодействие металлов с солевой средой сопровождается образованием на их поверхности адсорбционных или фазовых оксидных пле-

Таблица 13.2

Состав оксидных пленок, образующихся на металлах при контакте их с расплавленными нитратами [6]

Металл	Температура испытаний, К	Среда		Оксид	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
		Атмосфера	Соль		
Pt	773	Воздух	NaNO <sub>3</sub>	PtO <sub>2</sub>	0,1
Ag	460	Ne	LiNO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> O	
Al	573	Воздух	NaNO <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Nb	До 673	»	NaNO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Ta	До 773	»	NaNO <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Zr	До 873	»	NaNO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
BTI-1	До 773	»	NaNO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	
BTI-5	То же	»	NaNO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	
Fe	513 ... 523	»	NaNO <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Co	533	»	NaNO <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Cu	573	»	NaNO <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> O → CuO	
Zn	323 ... 423	»	NaNO <sub>3</sub>	ZnO	
Mg	До 453	»	NaNO <sub>3</sub>	MgO	
Ca	До 453	»	NaNO <sub>3</sub>	CaO	
Li	До 453	»	NaNO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	
W	473 ... 623	»	NaNO <sub>3</sub>	—	5,27
Mo	523 ... 623	»	NaNO <sub>3</sub>	—	До 1160
Cr	До 423	»	NaNO <sub>3</sub>	—	860 Растворение

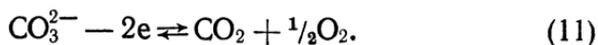
нок. Так, благородные металлы хемосорбируют кислород, который присутствует как примесь. Au, Pt, Pd, Jг и их сплавы индифферентны к карбонатному расплаву и

Таблица 13.3

Значения электродных потенциалов ряда металлов при 600 °С

Металл	Электродный потенциал металла, В	Металл	Электродный потенциал металла, В	Металл	Электродный потенциал металла, В
Ba	-2,90	Mg	-2,41	Ni	-0,34
Li	-2,87	Mn	-1,38	Pt	+0,52
Ca	-2,59	Zn	-0,89	Ag	+0,55
K	-2,45	Fe	-0,66	Au	+0,84
Na	-2,43	Co	-0,39		

при 500 ... 800 °С на границе «металл—расплав» идет обратимый процесс



Ag, Ni, Co, Cu также не взаимодействуют с расплавленными карбонатами в отсутствие кислорода в системе. Но уже незначительные количества его вызывают образование на металлической поверхности слоев низших оксидов NiO, CoO, Cu<sub>2</sub>O, которые не пассивируют металлы (рис. 13.4). Окись серебра Ag<sub>2</sub>O распадается в расплаве, благодаря чему появляется мелкодисперсное серебро. Более активные металлы Fe, Mn, Y, Ti, Zr, Cr, Al и др. восстанавливают углерод карбонатных анионов до элементарного состояния или его окиси, а поверхность металлов покрывается слоем оксидов, малорастворимых в расплаве. При этом амфотерные или кислотные оксиды могут дальше взаимодействовать с карбонатным расплавом и образовывать еще более труднорастворимые солевые

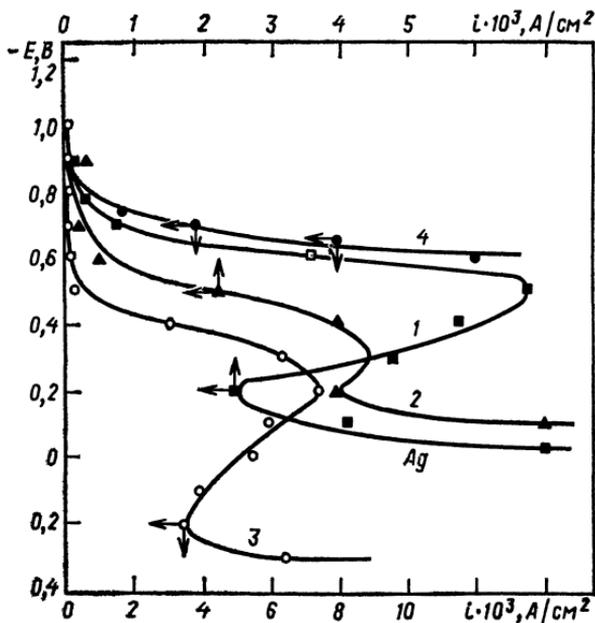
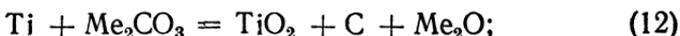


Рис. 13.4. Анодные потенциостатические кривые:

1 — серебра; 2 — меди; 3 — никеля; 4 — кобальта в расплавленной эвтектической смеси карбонатов калия, натрия, лития при 873 К, атмосфера CO<sub>2</sub>.

соединения, например, титанаты, алюминаты, ферриты лития и др.:



где Me — Li или Na. В расплавленной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия, калия на поверхности Fe, Mn, Y образуются слои низших оксидов — FeO, MnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые замедляют коррозию, но не прекращают ее. Ti, Zr, Cr и Al самопассивируются (рис. 13.5). Фазовый анализ оксидных слоев, пассивирующих металлы, показал, что наилучшие защитные характеристики имеют: тугоплавкие (малорастворимые в карбонатах) оксиды ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; соединения оксидов с карбонатом лития — алюминаты, ферриты, никелаты, титанаты лития, а также соединения типа шпинели Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Высшие оксиды, образующиеся на V, Nb, Mo, W, Re, реагируют с карбонатами дальше, но их продукты — ванадаты, ниобаты, молибдаты, вольфраматы, перренаты растворяются в карбонатном расплаве при 500 ... 800 °С и не пассивируют металлы.

При повышении температуры расплава от 500 до 800 °С пассивационные характеристики большинства металлов ухудшаются, в то время как пассивация никеля и кобальта усиливается благодаря формированию на поверхности никеля твердого раствора Li<sub>2</sub>O·NiO и на кобальте —

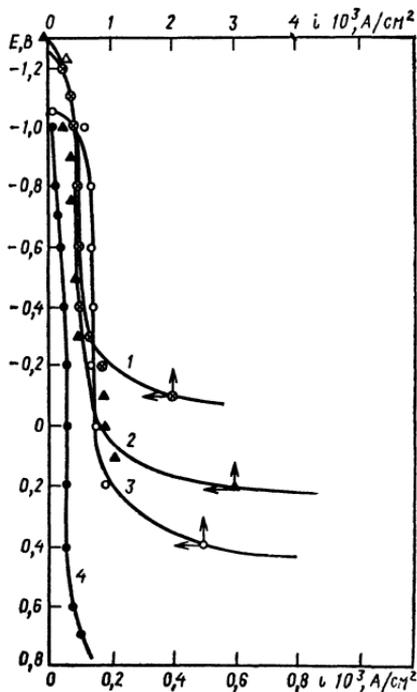


Рис. 13.5. Анодные потенциостатические кривые:

1 — хрома, 2 — циркония; 3 — титана; 4 — алюминия в расплавленной эвтектической смеси карбонатов калия, натрия, лития при 873 К, атмосфера СО<sub>2</sub>.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ . В карбонатных расплавах эффективность пассивации большинства металлов можно усилить либо при смещении окислительно-восстановительного потенциала среды в область положительных значений, либо при повышении основности среды. Этого можно достичь при введении в расплав кислорода или его ионов  $\text{O}^{2-}$ . Как в том, так и в другом случае облегчаются условия образования на металлической поверхности перечисленных выше солевых соединений, обеспечивающих более высокую пассивность Ni, Co, Fe, Mn, Ti, Zr, Cr, Al в карбонатных расплавах (табл. 13.4).

Необходимость изучения взаимодействия металлов с расплавленными щелочными сульфатами вызвана тем,

Таблица 13 4

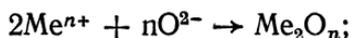
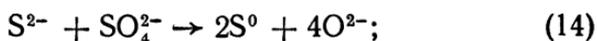
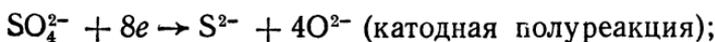
Характеристики пассивного состояния в зависимости от состава атмосферы над расплавом при 600 °С

Металл	$E_{\text{стац}}, \text{ В}$		$i_{\text{пас}} \cdot 10^{-3}, \text{ А/см}^2$		Примечание
	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2 + 1/2 \text{ O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2 + 1/2 \text{ O}_2$	
Алюминий	0,89	0,50	0,10	0,05	Пассивное состояние сохраняется до +8 В и более
Титан	1,04	0,80	0,70	0,30	Пассивация от $E_{\text{стац}}$ до +0,4 В
Цирконий	1,10	0,20	0,20	—	В пассивном состоянии как индифферентный электрод
Хром	0,98	0,60	0,05	0,01	При -0,3 В перепассивация
Железо	1,09	1,07	2,0	2,0	Пассивация от -0,9 до +0,2 В
Кобальт *	0,80	0,80	22,5	225	При 600 °С пассивации нет
Никель	0,92	0,79	70,0	7,0	То же
Платина **	0,92	0,015	7,0	1,0	Индифферентные электроды отражают нулевой потенциал среды

\* Данные для 800 °С.

\*\* Данные для 700 °С

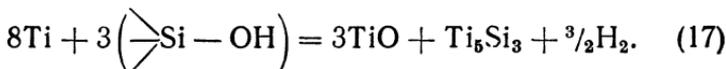
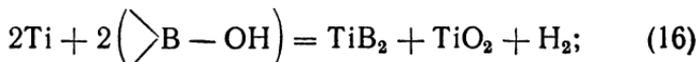
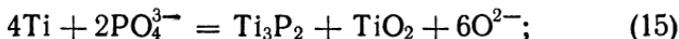
что при эксплуатации газовых турбин на поверхности их деталей (лопаток), контактирующих с топливом и воздухом при высоких температурах, конденсируется жидкая фаза, состоящая в основном из сульфатов щелочных металлов, которая вызывает значительную коррозию. Проведены исследования кинетики процессов коррозии Ti, Zn, Cd, Cr, Fe, Cu, Pb, Ni, Mo, Ag, Rh, Pt, Au. В отличие от расплавленных карбонатов и особенно нитратов, которые, окисляя металл, образуют оксидные плотные пленки, пассивирующие его, продуктами взаимодействия сульфатов с металлами являются оксиды и сульфиды:



Вследствие этого твердые продукты процесса представляют собой многофазовые образования. Стойкость пассивирующих металл слоев оказывается ниже, чем однофазных оксидных пленок, особенно в тех случаях, когда сульфид с металлом образуют низкоплавкую эвтектику, так, например, Ni + NiS (с  $t_{пл}$  645 °C). Устойчивы в сульфатных расплавах лишь металлы платиновой группы Au, Pt, Rh. Защитные свойства слоев твердых продуктов коррозии в значительной степени ухудшаются с ростом температуры. Так, в интервале 875 ... 1075 К скорость коррозии железа растет с 18 до 333 г/(м<sup>2</sup>·ч), а кобальта — с 2 до 12 г/(м<sup>2</sup>·ч) [8].

В последние годы интерес к расплавленным фосфатам, боратам и силикатам возрос в связи с перспективностью их применения в производстве эмалей, стекол, в качестве смазочных материалов при обработке металлов давлением, флюсов при пайке, а также сред при высокотемпературном безокислительном нагреве металлов [3]. Практическое использование расплавов индивидуальных фосфатов, боратов и силикатов для этих целей довольно ограничено. Более широко применяются их смеси. Катодными деполя-

ризаторами в расплавленных кислых или обезвоженных солях являются  $H^+$  и молекулы  $H_2O$ . В расплавах неполностью обезвоженных деполаризаторами служат фосфат-, борат- и силикат-ионы, которые могут восстанавливаться до фосфидов, боридов и силицидов:



Расплавленные метафосфаты, бораты и силикаты представляют собой неорганические полимеры. При высоких температурах они способны растворять многие окислы [2]. Поэтому явление самопассивации металлов продуктами их коррозии — малорастворимыми оксидами — не характерно для этих сред. Деполаризирующая активность фосфатных анионов понижается в ряду мета-, пара-, ортофосфатов щелочных металлов и в зависимости от природы катионов от  $Li^+$  к  $Na^+$  и  $K^+$  [4]. Установлено падение коррозионной стойкости металлов в ряду  $Au \rightarrow Pt \rightarrow Pd \rightarrow Ag \rightarrow Mo \rightarrow Ni \rightarrow Cu \rightarrow Fe \rightarrow Ti \rightarrow Cr$ . Причем золото, платина и палладий индифферентны к этим средам и их используют в качестве электродов сравнения, обратимых по ионам  $O^{2-}$ . Серебро не устойчиво. Молибден и никель проявляют стойкость только в отсутствии примесей кислорода и воды,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Ti$ ,  $Cr$  активно растворяются.

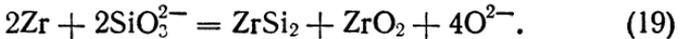
Подробно изучены высокотемпературная коррозия и пассивация  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Ti$  и  $Zr$  в боратных и боросиликатных (оксидных) расплавах при 800 ... 1400 °C. Результаты исследования показали, что только  $Ti$  и  $Zr$  способны пассивироваться образующимися на их поверхности пленками окислов  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  в обезвоженных оксидных расплавах.

В среде расплавленных галогенидов щелочных металлов пассиваторами могут выступать небольшие примеси кислородсодержащих ионов ( $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SiO_3^{2-}$  и т. д.), которые взаимодействуют с металлами с образованием малорастворимых в расплаве тугоплавких оксидов,

покрывающих плотными слоями металлическую поверхность. Добавки гидроксидов щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH) не менее 1 % к расплавам хлоридов щелочных металлов снижают скорость коррозии циркония при 850 ... 1000 °С в 1000 раз. Пассивация обусловлена образованием на металле плотных слоев двуокиси циркония:



Защитные свойства пленки ухудшаются при повышении содержания щелочи выше 10 % в результате образования цирконатных анионов, переходящих в расплав. В галогенидных расплавах металлы могут эффективно пассивироваться также слоями карбидов, силицидов и т. п., образуемых за счет восстановления элементов — комплексобразователей, входящих в состав кислородсодержащих анионов — примесей ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  и т. п.). Так, на поверхности титана и циркония в расплаве хлоридов щелочно-земельных металлов с массовой долей 2 ... 10 % двуокиси кремния при 900 °С (атмосфера инертная) образуются плотные слои дисилицидов этих металлов:



Полученные таким методом силицидные слои повышают коррозионную стойкость титана и циркония не только в хлоридных расплавах при 800 ... 1000 °С, но и в других средах. Скорость коррозии силицированного циркония в расплаве хлорида стронция, насыщенного HCl, при 900 °С снижается в 1000 раз по сравнению с незащищенным металлом. Жаростойкость циркония, силицированного таким способом, на воздухе при 1000 °С выростала в 10 ... 15 раз.

Практический интерес представляет также пассивация металлов в галогенидных расплавах, содержащих взвеси тонкодиспергированного углерода, который на металлической поверхности образует защитные слои карбидов. Ниже представлены значения скорости коррозии [г/(м<sup>2</sup>·ч)] молибдена и сплава ВМ-1 в расплавленном LiF и смеси LiF + 90 % CaF<sub>2</sub> при 1250 °С (над расплавом аргон).

Металл	LiF	LiF + 90 % CaF <sub>2</sub>
Mo	10,0	3,0
Mo с защитным покрытием Mo <sub>2</sub> C	2,0·10 <sup>-2</sup>	0,4·10 <sup>-2</sup>
ВМ-1	8,0	5,0
ВМ-1 с защитным покрытием Mo <sub>2</sub> C	2,0·10 <sup>-2</sup>	1,5·10 <sup>-2</sup> (1350 °С)

### 13.3. Электрохимическая защита металлов в расплавленных солях

Коррозионная устойчивость металлов в таких ионизированных средах, как расплавленные соли, может быть повышена при смещении потенциала металла как в сторону отрицательных значений — катодная поляризация, так и в направлении положительных значений — анодная поляризация — от внешнего источника тока.

**Катодная защита** весьма перспективна как способ повышения коррозионной стойкости металлов, особенно не очень электроотрицательных, таких, как никель, железо и их сплавы, стали в расплавленных солях. Однако при этом необходимо иметь в виду, что при электролизе на катоде идет разряд катионов солей, например, щелочных и щелочно-земельных металлов. Их растворы в солевых расплавах термически неустойчивы. В результате катодная защита может сопровождаться улетучиванием щелочного металла.

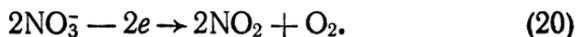
Иногда катодную защиту заменяют протекторной — контактом детали с более отрицательным металлом [7]. В этом случае может происходить перенос более отрицательного металла на более положительный через расплавленную соль не только в месте их контакта, но и по всей защищаемой поверхности.

**Анодная защита.** Известно, что зависимость стационарной скорости ионизации металла от потенциала [форма потенциостатической кривой  $i_{\text{стац}} = f(E)$ ] — сложная функция многих переменных (состава металла, электролита, атмосферы, температуры и др.). В расплавленных солях повышение устойчивости пассивирующихся металлов может быть достигнуто смещением их стационарных потенциалов в пассивную область путем анодной поляризации. Анодная защита может быть реализована в расплавах большинства кислородсодержащих солей, а также в хлоридных расплавах с добавками кислородсодержащих анионов.

В расплавах щелочей катодными продуктами являются водород и щелочные металлы, которые восстанавливают оксиды. При анодной обработке запассивированных металлов низшие оксиды окисляются в высшие, что приводит к деструкции пленки (окалины). Поэтому электрохимиче-

ская обработка металлов в расплавах щелочей ведет только к разрушению оксидных слоев и применяется в промышленности с целью очистки металлической поверхности (травление).

В расплавленных нитратах на анодах из таких металлов, как Au, Pt, Pd, Jg, и их сплавов происходит только окисление нитратных анионов по уравнению



Практическое применение в технике получило анодное оксидирование в расплавленных щелочных нитратах таких металлов, как Al, Ti, Zr, Nb, Ta. Это обусловлено тем, что при анодировании на их поверхности формируются оксидные слои, обладающие наиболее высокими диэлектрическими свойствами. Так, например, при анодировании Al в нитратных расплавах на его поверхности образуется  $\alpha$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с непористой кристаллической структурой, которую не удавалось получить в водных растворах. Характерно, что при этом одновременно повышаются механическая прочность и износостойкость алюминия. Пленки, обладающие хорошими электрофизическими свойствами, получают на титане.

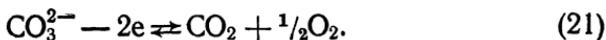
Известен факт образования защитных пленок при анодировании железа, сталей, никеля, кобальта. Однако сведения о практической целесообразности оксидирования их в нитратных расплавах отсутствуют.

Электрохимическим оксидированием молибдена и вольфрама в нитратных расплавах получают оксидные слои, обладающие защитными свойствами (рис. 13.6).

Расплавы карбонатов щелочных металлов по окислительной активности уступают нитратным расплавам при одинаковых условиях. Так, продуктом окисления железа в карбонатных расплавах при 600 °С является FeO, слой которого лишь снижает скорость взаимодействия металла с расплавом. В нитратных расплавах даже при 250 °С на поверхности железа образуется слой магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который практически прекращает коррозию.

В расплавленных карбонатах формирования защитного слоя  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на железе можно добиться путем его анодной поляризации. Подобный эффект достигается и для Al,

Zr, Ti. На за­пас­си­ви­ро­ван­ной метал­ли­че­ской по­верх­но­сти пре­им­у­щес­твен­но идет анод­ный про­цесс:



Вы­де­ля­ю­щий­ся при этом кис­лород спо­соб­ствует сни­же­нию то­ков и рас­ши­ре­нию по­тен­ци­алов пас­си­ва­ции. Ис­клю­че­ние со­став­ляет хром, ко­торый пас­си­ви­ру­ется в ней­траль­ном кар­бо­нат­ном рас­пла­ве (без то­ка) и со­храняет пас­сив­ность при смеще­нии по­тен­ци­ала от ста­ци­онар­ного зна­че­ния  $-0,98$  В (отно­ситель­но кар­бо­нат­ного элек­тро­да срав­не­ния) до  $-0,3$  В. На­ру­ше­ние пас­сив­ного со­сто­я­ния при  $-0,3$  В про­ис­ходит в­след­ствие даль­ней­шего окис­ле­ния  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в хро­маты.

Металлы Fe, Co, Ni, Ti и Zr мо­гут быть анод­но за­пас­си­ви­ро­ваны в рас­пла­вах фос­фатов, боратов, си­ли­катов и их смесей. При этом на их по­верх­но­сти форми­ру­ются пленки из ок­сидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Оп­ре­де­лены то­ки пас­си­ва­ции, по­тен­ци­алы на­чала пас­си­ва­ции и вы­де­ле­ния кис­лоро­да на Ni (рис. 13.7).

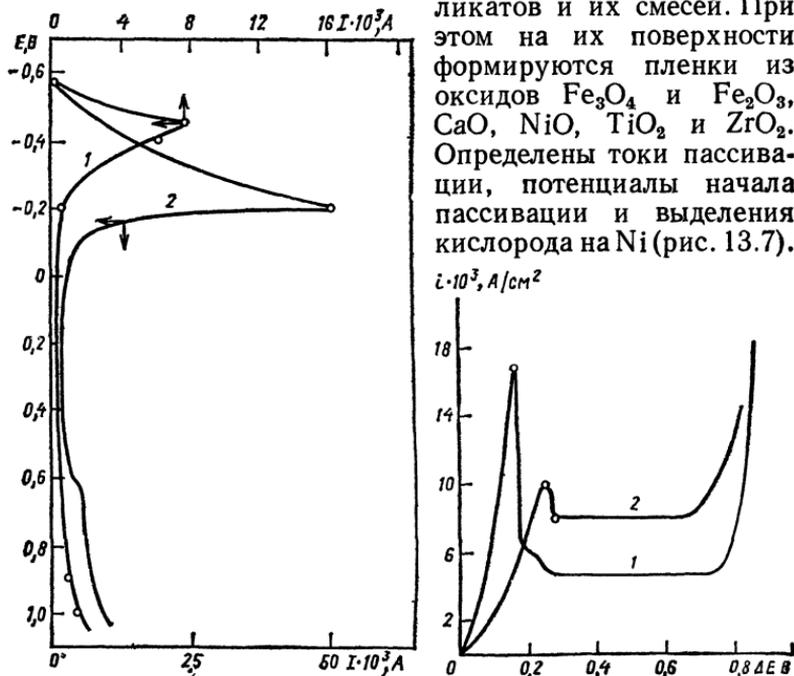
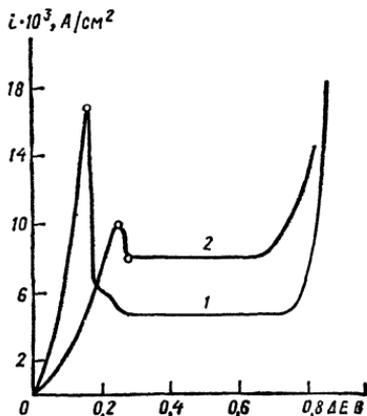


Рис. 13.6. Анодные вольт-амперные кривые:

1 — вольфрамового и 2 — молибденового электродов в расплаве нитратов калия и натрия при 573 К

Рис. 13.7. Анодные потенциостатические кривые никеля в расплаве: 1 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  при 1173 К; 2 — силикатного стекла при 1573 К



### 13.4. Защита применением коррозионно-стойких сплавов в расплавленных солях

Металлические сплавы обмениваются с солевой средой ионами всех металлов, входящих в их состав. Если прилегающие друг к другу поверхностные слои металлической и солевой фаз находятся в термодинамическом равновесии, то соотношения активности их компонентов в обеих фазах должны быть равными. Более электроотрицательные компоненты сплавов переходят в расплав в относительно больших количествах. Происходит селективное обеднение ими поверхностного слоя сплава. При этом будет меняться его состав и структура. Скорость селективного удаления более активного компонента сплава определяется скоростью диффузии в твердой металлической фазе. В большинстве случаев лимитирующей является диффузия по границам зерен, а не по их объему.

Основные особенности коррозии индивидуальных металлов в данном расплаве проявляются в свойствах их сплавов. Так, если металл пассивируется в солевом расплаве, то и его сплав, как правило, сохраняет способность к пассивации в этой среде. Накоплен обширный экспериментальный материал по коррозионной стойкости индивидуальных металлов во всех видах солевых расплавов. Основываясь на этих данных, были выбраны и испытаны на коррозионную стойкость сложные металлические материалы — сплавы и стали, выпускаемые промышленностью.

Из анализа термодинамических характеристик систем «металл—солевой расплав» можно заключить, что только благородные металлы Au, Pt, Pd и др. устойчивы в расплавах всех видов солей. Стойкость же большинства металлов меняется в очень широких пределах от удовлетворительно стойких 0,001 мм/год до совершенно нестойких > 10 мм/год — в зависимости от природы соли и от температуры. Повышенной коррозионной стойкостью обладают металлические системы либо достаточно термодинамически стабильные, либо имеющие склонность к устойчивой пассивации.

В расплавленных галогенидах щелочных металлов определенный эффект дает применение сталей, легированных более стойкими в этих средах электроположительными

Ni, Mo, W, Nb, Ta или пассивирующимися металлами. Показано, что скорость коррозии сплава 12X17 в расплаве KCl при 800 °С (атмосфера—воздух) ниже, чем скорость коррозии железа, в 3 раза и в 6 раз, чем хрома. Пленка Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующаяся на поверхности стали, затрудняет доступ окислителя к поверхности металла. В табл. 13.5 приведены значения коррозии стали 12X18Н10Т и других высоколегированных сталей и сплавов в KCl и MgCl<sub>2</sub> при 800 ... 850 °С. В расплавленных галогенидах хромоникелевые стали и сплавы, кроме обычного коррозионного растворения, подвергаются разрушению, напоминающему межкристаллитную коррозию, связанному с селективным растворением хрома и образованием диффузионной пористости в объеме металла. Добавки кремния и ниобия заметно снижают скорость диффузии хрома и способствуют повышению стойкости сталей. В табл. 13.6 приведены значения скорости коррозии никеля и его сплавов в расплаве NaCl—KCl—LiCl—KF—AlF<sub>3</sub> при 650 ± 20 °С (атмосфера—воздух). Из нее следует, что легирование никеля хромом, более склонным к пассивации, способствует снижению скорости коррозии в 2 раза, а нихрома, легированного W и Mo, — в 4 раза по сравнению со скоростью коррозии исходного никеля.

В расплавленных нитратах щелочных металлов при температурах не выше 773 К весьма устойчивы сплавы

Таблица 13.5

**Коррозия высоколегированных сталей в расплаве KCl  
и MgCl<sub>2</sub> при 800 ... 850 °С**

Сталь	Расплав	Время испытаний, ч	Максимальная глубина разрушения поверхностного слоя, мм
12X18Н10Т	KCl	2	0,014
12X18Н10Т	MgCl <sub>2</sub>	2	0,026
X18Н12М2Т	KCl	2	0,008
X18Н12М2Т	MgCl <sub>2</sub>	2	0,036
12X18Н10Т	KCl	1	0,005
XН78Т	MgCl <sub>2</sub>	5	0,050
X25Н20С2	MgCl <sub>2</sub>	5	Нет
X18Н14М2Б	MgCl <sub>2</sub>	10	»
1X14Н18В2Б	MgCl <sub>2</sub>	10	0,003

Таблица 13.6

Скорость коррозии металлов в расплаве  $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl} + \text{KF} + \text{AlF}_3$  при  $650 \pm 20^\circ \text{C}$

Материал	Время испытания, ч	Скорость коррозии $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Материал	Время испытания, ч	Скорость коррозии $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
Ст3	100	7,87	ХН78Т	300	0,23
12Х18Н10Т	150	1,55	ХН70ВМТЮ (ЭИ-617)	300	0,13
Н1	250	0,53	ХН67ВМТЮ (ЭП-202)	300	0,23
ХН77ТЮР	300	0,27			

на основе Ti, Zr и Al. Из сплавов на основе железа в этих средах при температурах не выше 573 К практически стойки малолегированные стали Ст3, сталь 45, 08кп, У8, У8А, особенно после оксидирования.

В расплавленных карбонатах щелочных металлов при 873 К самопассивируются Ti, Zr, Al и Cr, поэтому сплавы на их основе относятся к наиболее стойким в этих средах, особенно сплавы алюминия. Стойкость никеля может быть усилена путем легирования его хромом. Так, хромо-никелевые сплавы ХН78Т, ХН77ТЮР и ХН70Ю способны самопассивироваться в карбонатных растворах. Самопассивация обусловлена образованием на их поверхности плотных слоев, состоящих из твердых растворов кислородсодержащих соединений лития (алюминатов  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , титанатов, никелатов  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Cr})\text{O}_2$  и т. п.) или соединений типа шпинелей ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и т. п.). Устойчивое пассивное состояние этих сплавов может быть достигнуто либо длительной выдержкой их в карбонатном расплаве (50 ... 100 ч), либо анодной поляризацией при постоянном потенциале. Пассивируемость всех перечисленных материалов может быть усилена при введении кислорода в систему или его ионов в расплав (табл. 13.7).

Железо становится устойчивым (пассивным) в расплавленных карбонатах лишь при анодной поляризации. Добавки хрома к железу повышают стойкость его в окислительных средах при высоких температурах. Так, в сталях 12Х5, 12Х17 и 15Х28 только 28 % хрома обеспечивает глубокую степень торможения растворения железа —

Таблица 13.7

Данные коррозионно-электрохимического поведения Fe, Ni, Cr, Ti, Al и сплавов на их основе в расплавленной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов при 873 К

Материал	$\tau_{\text{стац}}, \text{ч}$	Без тока		Состав оксидной пленки
		$E_{\text{стац}}, \text{В}$	Скорость ** коррозии, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	
Al *	2,5 ... 3	$0,89 \pm 0,01$	$2 \cdot 10^{-3}$	LiAlO <sub>2</sub> ; $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LiAlO <sub>2</sub> ; $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LiAlO <sub>2</sub> ; $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A7	4 ... 5	$0,97 \pm 0,01$	$2 \cdot 10^{-3}$	
СИЛ-00 *	6 ... 7	$0,91 \pm 0,05$	$4 \cdot 10^{-3}$	
Ti	3	$1,025 \pm 0,005$	0,4	Me <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> (Me—Li, Na)
Ti—Cr (1%)	2 ... 3	$1,040 \pm 0,005$	0,4	
Ti—Cr (4%)	2 ... 3	$1,010 \pm 0,005$	0,8	Me <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> (Me—Li, Na)
Cr	2	$1,020 \pm 0,005$	0,2	
BT-5	3 ... 4	$1,040 \pm 0,005$	0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LiAlO <sub>2</sub>
Fe	5	$1,090 \pm 0,01$	0,5	FeO; LiFeO <sub>2</sub> NiO
Ni	15	$0,965 \pm 0,015$	0,09	
14X17H2	2	$1,069 \pm 0,020$	1,5	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
12X18H10T	2	$1,060 \pm 0,020$	1,45	
XH78T	2	$0,965 \pm 0,015$	0,02	$\alpha$ -Li (Ni, Cr) O <sub>2</sub>
XH77ТЮР	2	$0,965 \pm 0,015$	0,02	
XH70Ю	2	$0,965 \pm 0,015$	0,02	
Материал	Анодная поляризация, потенциостатический режим			Примечание
	$E_{\text{пас}}, \text{В}$	$i_{\text{пас}}, \text{мА}/\text{см}^2$	Состав оксидной пленки	
Al *	От стационарного до 50 В	0,05	LiAlO <sub>2</sub> ; $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Самопассивация
A7 СИЛ-00 *	То же »	0,3 0,10	LiAlO <sub>2</sub> ; $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LiAlO <sub>2</sub> ; $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Продолжение табл. 13.7

Материал	Анодная поляризация, потенциостатический режим			Примечание
	$E_{\text{пас}}$ , В	$i_{\text{пас}}$ , мА/см <sup>2</sup>	Состав оксидной пленки	
Ti	0,6	0,7	Me <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> (Me—Li, Na)	Самопассивация
Ti—Cr (1 %)	0,7	0,2	Me <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> (Me—Li, Na)	
Ti—Cr (4 %)	0,6	0,1	Me <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> (Me—Li, Na)	
Cr	1,0	0,5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
BT-5	0,7	0,3	LiAlO <sub>2</sub>	
Fe	0,6	2,0	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	До —0,98 В — активное растворение $i_{\text{кр}} = 23$ мА/см <sup>2</sup>
Ni	0,6	2,0	NiO	
14X17H2	0,6	3,5	Cr <sub>0,57</sub> Fe <sub>2,43</sub> O <sub>4</sub>	Не пассивируется Пассивация при анодной поляризации от —0,6 В
12X18H10T	0,6	2,8	Cr <sub>0,57</sub> Fe <sub>2,43</sub> O <sub>4</sub>	
XH78T	0,6	0 <sub>1</sub>	$\alpha$ —Li (Ni, Cr) <sub>2</sub>	Сплавы самопассивируются. Медленное возрастание тока до 1 ... 2 мА/см <sup>2</sup> при перепассивации. Анодный процесс: CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> — 2e → CO <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub>
XH77TЮР	0,6	1·10 <sup>-5</sup>		
XH70Ю	0,6	до 0,2 ... 0,4		
<p>* Для Al и его сплавов данные приведены для 773 К.                  ** Скорость коррозии за 20 ч.</p>				

самопассивацию с  $i_n = 10 \dots 15 \text{ А/м}^2$ . Стали 14X17H2, 12X18H10T, 10X18H12Б так же, как и 12X17, обладают пониженной стойкостью. И только сталь 08X23H28M3ДЗТ, содержащая 23 % Cr, может быть отнесена к совершенно стойким материалам, подобно 15X28.

В расплавах сульфатов щелочных металлов в условиях работы газовых турбин (при температурах выше 873 К и в присутствии  $\text{O}_2$ ) Fe, Ni, Co — неустойчивы. Их стойкость может быть повышена добавкой хрома, при введении массовой доли хрома от 6 до 24 % при 898 ... 1075 К коррозионная стойкость сталей возрастает. На их поверхности формируются оксидные пассивирующие слои. Защитные свойства оксидных слоев улучшаются в условиях анодной поляризации хромистых сталей при потенциалах более отрицательных, чем потенциал перехода в область перепассивации  $E_{кр}$ . Анодная поляризация хромистых сталей при потенциалах положительнее  $E_{кр}$  приводит к образованию пористых, сульфидсодержащих пленок, которые не защищают металл. Так же ведут себя и жаростойкие никелевые сплавы в сульфатных расплавах.

Установлено, что с увеличением содержания хрома в сплавах на основе никеля защитные свойства пленок, образующиеся на поверхности образцов, улучшаются [10]. Однако увеличение его массовой доли выше 20 ... 25 % никакого дополнительного положительного эффекта не дает. Коррозионно-электрохимическое исследование сплавов с содержанием хрома от 6,5 до 83 % и никеля от 0,1 до 20 %, а также железа и хрома в эвтектической смеси сульфатов лития, натрия, калия при 898 К показало, что анодные потенциостатические кривые имеют участки, отвечающие пассивному состоянию этих сплавов.

Анодная поляризация при потенциалах пассивной области приводит к образованию на поверхности сплавов пленок с хорошими защитными свойствами. Рентгенофазовым анализом в пленках обнаружены  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{LiFeO}_2$ . При потенциалах области перепассивации (положительнее — 0,1 В относительно электрода сравнения  $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{NaSO}_4$ ) в пленке появляются сульфиды. Пленка становится пористой и растворение сплава резко усиливается. С ростом массовой доли хрома в сплаве до 25 % потенциал перепассивации смещается в сторону

более положительных значений. Обнаружен положительный эффект «малых» легирующих добавок Al и Si [9].

Присутствие в сплавах массовой доли Al от 0,008 до 1,36 % оказывает тормозящее действие на анодное растворение электродов как при потенциалах активной, так и пассивной областей потенциостатических кривых. Так, при 973 К наименьшую скорость растворения ( $2 \text{ мА/дм}^2$ ) имел сплав  $\text{X2NiCrTi 4030}$  при  $-0,2 \text{ В}$  (относительно серебряного электрода сравнения). Инконель 601 ( $\text{NiCrAl 6023}$ ) сохраняет пассивность (скорость растворения  $6 \dots 8 \text{ мА/дм}^2$ ) в более широкой области потенциалов от  $-1,2$  до  $-0,05 \text{ В}$ . Но в области перепассивации алюминий интенсифицирует растворение.

Установлено, что кремний с массовой долей 2 % способствует снижению общей коррозии за счет образования  $\text{SiO}_2$ , но вызывает локальную коррозию вследствие образования карбидов  $\text{M}_7\text{C}_3$  и зон, обедненных хромом [11].

Добавки W (2,8 %) повышают механические свойства стали благодаря образованию карбидов  $\text{M}_{22}\text{C}_6$  и снижают локальную коррозию. Добавки титана приводят к локальному образованию сульфидов, но в сочетании с алюминием в соотношении  $c_{\text{Ti}}/c_{\text{Al}} \geq 1$  этот эффект устраняется.

В расплавленных фосфатах, боратах и силикатах окислителями металлов являются либо растворенная вода (в форме гидроксила), либо примеси, например  $\text{Fe}^{3+}$  [16]. Кроме того, установки, в которых оксидные расплавы контактируют с металлами, могут одновременно подвергаться воздействию высоких температур ( $850 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и воздушной среды. Поэтому материалы в этих условиях должны быть жаростойкими, окалиностойкими и стойкими к воздействию расплава. Этим требованиям удовлетворяют в расплавах стекол железохромистые сплавы, легированные Si и Al, а в расплавах фосфатов и боратов — хромоникелевые сплавы, содержащие Mo и W.

Приведенные результаты исследований позволяют обоснованно выбрать металлические системы повышенной устойчивости в расплавленных галогенидах, нитратах, сульфатах, карбонатах и иных ионных расплавах.

## Список литературы

1. Володин В. П., Егорова Т. И. Анодное поведение железа во фториднохлоридном расплаве. Сб. Защита металлов, 1979, 15, № 1, с. 83—84.
2. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. с. 109—114.
3. Иванова О. Г., Булер П. И., Мотузова Н. И. Окисление стали под слоем расплава силикатного стекла. Защита металлов, 1982, 18, т. 18, № 5, с. 765—768.
4. Коррозионная стойкость меди, серебра, палладия и их сплавов в полифосфатборатных расплавах/Кочергин В. П., Метальников Б. И., Кислицын В. И., Калашникова Э. Н. Защита металлов, 1977, т. 13, № 6, с. 729—731.
5. Озеряная И. Н., Смирнов М. В. О состоянии проблемы защиты металлов от коррозии в расплавленных слоях//Ионные расплавы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 40—48.
6. Ткаченко Д. А. Электрохимия нитратных расплавов. Киев: Наукова думка, 1983, с. 196—207.
7. Ют М. К., Устинов О. А. Протекторная защита никеля в молибдатных расплавах. Защита металлов, 1978, т. 14, № 3, с. 320—321.
8. Kozubek E., Rychtar L., Tomik B. Corrosion of iron, cobalt and nickel in molten sulphates. 4th Conf. Soc. Countries on Molten Salt Chemistry and Electrochem, Balatonfüred, Hungary, 1981. Ext. Abstr., p. 62—64.
9. Schlender W., Schwenk W. Elektrochemische Untersuchungen der Korrosion hitzebeständiger Fe — und Ni—Basislegierungen in lutektischer Alkalisulfat — Schmelze bei 700 °C. «Werkst. und Korros. 1981. 32, D 10, p. 428—434.
10. Grant C. J. Electrochemical corrosion measurements on 1N738 and FSX414 gas turbine alloys in molten sulphates. «Brit. corros. J.» 1979, 14, D 1, p. 26—32.
11. Gribaudo L. M., Rameu J. J. General and local corrosion of as—cast 25CR—20Ni steel in molten sulphates: the influence of Si and W additions. Corros. Sci. 1984, 24, N 4, p. 291—303.

### Глава 14

## Защита от коррозии при воздействии высоких температур

### 14.1. Определение. Особенности. Термодинамика. Механизм, кинетика модели. Классификация и параметры процесса

Газовая коррозия — это химическая коррозия металлов в газах при высоких температурах (ГОСТ 5272—68).  
Взаимодействие металлов и сплавов с кислородом и кислородсодержащими газовыми средами — наиболее рас-

## Список литературы

1. Володин В. П., Егорова Т. И. Анодное поведение железа во фториднохлоридном расплаве. Сб. Защита металлов, 1979, 15, № 1, с. 83—84.
2. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. с. 109—114.
3. Иванова О. Г., Булер П. И., Мотузова Н. И. Окисление стали под слоем расплава силикатного стекла. Защита металлов, 1982, 18, т. 18, № 5, с. 765—768.
4. Коррозионная стойкость меди, серебра, палладия и их сплавов в полифосфатборатных расплавах/Кочергин В. П., Метальников Б. И., Кислицын В. И., Калашникова Э. Н. Защита металлов, 1977, т. 13, № 6, с. 729—731.
5. Озеряная И. Н., Смирнов М. В. О состоянии проблемы защиты металлов от коррозии в расплавленных слоях//Ионные расплавы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 40—48.
6. Ткаченко Д. А. Электрохимия нитратных расплавов. Киев: Наукова думка, 1983, с. 196—207.
7. Ют М. К., Устинов О. А. Протекторная защита никеля в молибдатных расплавах. Защита металлов, 1978, т. 14, № 3, с. 320—321.
8. Kozubek E., Rychtar L., Tomik B. Corrosion of iron, cobalt and nickel in molten sulphates. 4th Conf. Soc. Countries on Molten Salt Chemistry and Electrochem, Balatonfüred, Hungary, 1981. Ext. Abstr., p. 62—64.
9. Schlender W., Schwenk W. Elektrochemische Untersuchungen der Korrosion hitzebeständiger Fe — und Ni—Basislegierungen in lutektischer Alkalisulfat — Schmelze bei 700 °C. «Werkst. und Korros. 1981. 32, D 10, p. 428—434.
10. Grant C. J. Electrochemical corrosion measurements on 1N738 and FSX414 gas turbine alloys in molten sulphates. «Brit. corros. J.» 1979, 14, D 1, p. 26—32.
11. Gribaudo L. M., Rameu J. J. General and local corrosion of as—cast 25CR—20Ni steel in molten sulphates: the influence of Si and W additions. Corros. Sci. 1984, 24, N 4, p. 291—303.

### Глава 14

## Защита от коррозии при воздействии высоких температур

### 14.1. Определение. Особенности. Термодинамика. Механизм, кинетика модели. Классификация и параметры процесса

Газовая коррозия — это химическая коррозия металлов в газах при высоких температурах (ГОСТ 5272—68).  
Взаимодействие металлов и сплавов с кислородом и кислородсодержащими газовыми средами — наиболее рас-

пространенные процессы газовой коррозии. Многочисленны примеры таких процессов при термомеханической обработке сталей и сплавов, эксплуатации нагревателей воздушных печей, стационарных и транспортных газотурбинных установок (ГТУ), парогенераторов, контуров газоохлаждаемых ядерных реакторов и т. д. Поэтому основное внимание в главе уделено защите металлов и сплавов от воздействия кислородсодержащих газовых сред.

Эффективная защита от высокотемпературного окисления дает не только экономию дефицитных металлов, но и позволяет в ряде случаев повысить эксплуатационные параметры установок и машин.

Особый вид высокотемпературной коррозии возникает при эксплуатации энергетических и двигательных установок, работающих на серусодержащих топливах. В этом случае коррозионный процесс сопровождается образованием на поверхности металла жидких сульфидных и сульфатных пленок, развитие коррозии ускорено.

Физико-химические свойства окалины — продукта газовой коррозии — значительно влияют на кинетику процесса. При образовании плотной бездефектной окалины ход процесса определяется миграцией компонентов газовой фазы и (или) металла (сплава) сквозь нее. При этом скорость процесса в связи с увеличением толщины окалины со временем уменьшается.

При образовании летучих продуктов скорость коррозии определяется скоростью химического взаимодействия и не зависит от времени (взаимодействие металлов платиновой группы, молибдена, вольфрама, рения с кислородом, железа, металлов IV-а группы с хлором и др.).

Наконец, при образовании макродефектов в окалине газовая коррозия носит неравномерный характер. Макродефекты в пленках — результат действия внутренних и внешних напряжений — нарушают сплошность пленки. Наиболее распространенные типы макродефектов пленок — местное вздутие, образование мелких пузырей, скалывание части многослойной пленки, отслаивание пленки, трещины.

Пиллингом и Бедвортом предложен критерий ( $\Delta$ ), представляющий собой отношение объема оксида к эквива-

лентному объему металла. Для реакции образования оксида



значение  $\Delta$  определяется моделью

$$\Delta = \frac{V_{\text{Me}_m\text{O}_n}}{mV_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{Me}_m\text{O}_n} \rho_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Me}_m\text{O}_n} m M_{\text{Me}}}, \quad (2)$$

где  $V_i$  — объем;  $M_i$  — молекулярная (атомная) масса;  $\rho_i$  — плотность.

Необходимое условие образования сплошной оксидной пленки:  $\Delta > 1$ . При  $\Delta \ll 1$  (щелочные и щелочно-земельные металлы (табл. 14.1)) образуется несплошная окалина, и кинетика газовой коррозии описывается прямой зависимостью

$$q = k_{\text{д}} t, \quad (3)$$

где  $q$  — прирост массы образца, приходящийся на единицу его поверхности;  $k_{\text{д}}$  — константа линейного окисления;  $t$  — время. Соблюдение условия  $\Delta > 1$  не является достаточным основанием для суждения о защитных свойствах оксидных пленок. Важную роль играют внутренние напряжения в пленках. Поскольку оксиды, как правило, малопластичны и обладают невысокой прочностью на растяжение и изгиб, они склонны к образованию дефектов, вызывающих увеличение скорости локального окисления металла. Причины появления внутренних напряжений в оксидных пленках при  $\Delta > 1$  — деформации, обусловленные размерным несоответствием решеток металла и первичной оксидной пленки. Кроме того, при росте оксидной пленки на неплоской поверхности в ней возникает двуосное напряженное состояние: на выпуклой поверхности сжимающие напряжения направлены по касательной к поверхности, а растягивающие — по нормали к ней. При превышении последними значения прочности сцепления оксидной пленки с металлом происходит ее отрыв.

Далее, при различии коэффициентов термического расширения (КТР) оксида и металла и термоциклировании образца в оксидной пленке возникают термоупругие напряжения, знак которых зависит от знака разности КТР металла и оксида. Если  $\alpha_{\text{Me}} > \alpha_{\text{Ок}}$ , то при охла-

Таблица 14.1

Свойства некоторых оксидов [11]

Оксид	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T_{пл}$ , °G	$T_{кип}$ , °C	$\Delta$
Li <sub>2</sub> O	596,9	1727	2600	0,58
Na <sub>2</sub> O	416,2	920	1350	0,55
K <sub>2</sub> O	361,7	707 **	—	0,45
Rb <sub>2</sub> O	330,3	627	**	0,42
BeO	599,1	2520 ... 2570	3900 ... 4260	1,68
MgO	602,2	2800	3600	0,81
CaO	635,5	2587	3500	0,64
BaO	558,9	1920 *	2200	0,67
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1758,5	2410 ... 2435	4300	1,39
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1799,0	2217	—	1,10
TiO <sub>2</sub>	944,5	1870	2927 **	1,73
ZrO <sub>2</sub>	1101,3	2900	4300	1,53
HfO <sub>2</sub>	1127,1	2810	—	1,34
ThO <sub>2</sub>	1227,6	3050	4400	1,35
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1553,3	670	2052 **	3,25
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1899,1	1490	2927	2,69
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2048,6	1785	2227	2,50
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	752,4	2257 ... 2427 *	3000	2,07
MoO <sub>3</sub>	745,7	801	1257	3,27
WO <sub>3</sub>	843,2	1473 ... 2130	1850	3,40
MnO	385,4	1842	3127 *, **	1,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1272,8	301	359	—
FeO <sub>1,0</sub> ...	280 ... 306	1371 ... 1406	2512	1,83 ... 1,67
FeO <sub>1,14</sub>				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1117,9	1583 ***	2623 **	2,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	822,7	1350	—	2,40
CoO	239,1	1817 ***	2627	1,69
NiO	239,9	1957	**	1,68
As <sub>2</sub> O	31,2	187 **	—	1,58
ZnO	351,0	1975	—	1,57
CdO	259,2	—	—	1,21
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1676,8	2046	2980	1,28
SiO <sub>2</sub> (кристобалит)	908,9	1720	2950	1,88
Cu <sub>2</sub> O	173,3	1242	1800 **	1,64
CuO	162,2	1336	**	1,72

\* Возгонка.  
 \*\* Разложение.  
 \*\*\*  $p_{O_2} = 10^5$  Па.

ждении образца в оксидной пленке возникают напряжения сжатия, а при нагреве — напряжения растяжения, при  $\alpha_{\text{Me}} < \alpha_{\text{OK}}$  — наоборот. Значение термоупругих напряжений в оксиде на плоской поверхности можно определить с помощью модели:

$$\sigma(T) = \frac{E_{\text{Me}} E_{\text{OK}} (\alpha_{\text{Me}} - \alpha_{\text{OK}}) \Delta T}{\frac{h_{\text{OK}}}{h_{\text{Me}}} E_{\text{OK}} (1 - \mu_{\text{Me}}) + E_{\text{Me}} (1 - \mu_{\text{OK}})}, \quad (4)$$

где  $E_{\text{Me}}$  и  $E_{\text{OK}}$  — модули упругости металла и оксида;  $\mu_{\text{Me}}$  и  $\mu_{\text{OK}}$  — коэффициенты Пуассона;  $\Delta T$  — изменение температуры;  $h_{\text{OK}}$  — толщина оксида;  $h_{\text{Me}}$  — половина толщины металлической пластины.

Реальные конструкции работают в условиях сложно-напряженного состояния, причем в ряде случаев внешние нагрузки знакопеременны. Образование указанных выше макродефектов — следствие действия внутренних и внешних напряжений, что приводит к развитию процессов локальной газовой коррозии и увеличению ее средней скорости.

Движущая сила взаимодействия металлов с газами — изменение свободной энергии (при  $p = \text{const}$  — изменение изобарно-изотермического потенциала) системы. Для реакции (1) изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta z_T^0$  и константа равновесия  $k_p$  связаны соотношением

$$\Delta z_T^0 = -RT \ln k_p = -RT \ln (p_{\text{O}_2}^*)^{n/2}. \quad (5)$$

Величина  $\Delta z_T^0$ :

$$\begin{aligned} \Delta z_T^0 &= \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \\ &- T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \end{aligned} \quad (6)$$

Из (5) и (6) следует

$$k_p = e^{-\Delta z_T^0 / RT} = e^{-\Delta H_T^0 / RT} = e^{\Delta S_T^0 / R}. \quad (7)$$

В (3) ... (6) —  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  — соответственно изменения стандартной энтальпии и энтропии при температуре  $T$ ;

$p_{O_2}^*$  — равновесное давление кислорода [8]. Значения  $H_f^\circ$  и  $S_f^\circ$  для металлов и их оксидов приведены в справочниках.

Для практических целей используют графические зависимости  $\Delta z_T^0$  (в расчете на 1 моль кислорода) в функции температуры (рис. 14.1). На рисунке даны также значения равновесного давления кислорода в смесях  $CO-CO_2$  различного состава, с помощью которых можно регулировать окислительный потенциал газовой среды.

Таким образом, образование оксида возможно при давлении кислорода, превышающем равновесное, определяемое уравнением (5). Это требование равносильно условию  $\Delta z_T^0 < 0$  и удовлетворяется практически для реакций взаимодействия всех металлов с кислородом при субатмосферных давлениях кислорода, за исключением золота.

Анализ равновесного состояния системы «металл—сложный газ» удобно проводить с помощью диаграмм парциальных давлений. Для систем с двумя газообразными компонентами (*a* и *b*) строят изотермические сече-

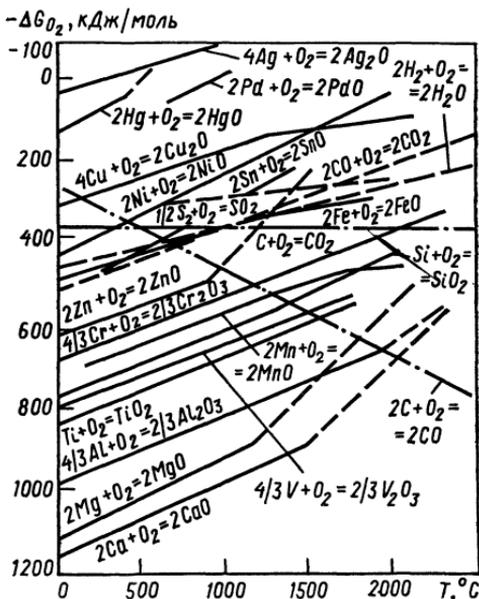


Рис. 14.1. Температурная зависимость изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов

ния объемной диаграммы  $\lg p_a - \lg p_b - 1/T$ . На рис. 14.2 приведены такие диаграммы для систем Ni—S—O и Fe—S—O [10]. В системе Ni—S—O при повышении давления  $\text{SO}_2$  возможно образование  $\text{NiS}$ , а при совместном росте давлений  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  возможен процесс сульфатизации. На диаграмме системы, содержащей три газообразных компонента, области стабильности конденсированных фаз — объемные фигуры, ограниченные плоскостями дивариантных равновесий.

Механизм процесса газовой коррозии сложен и определяется природой металла, образующихся продуктов и физико-химическими параметрами газовой среды. На начальной стадии процесса происходит адсорбция газовых молекул на чистой поверхности металла и в дальнейшем — на поверхности оксида. Этот процесс в случае адсорбции химически активных газов носит необратимый характер. Как правило, адсорбция кислорода сопровождается диссоциацией молекул на атомы. Последующая их ионизация за счет электронов металла происходит при образовании

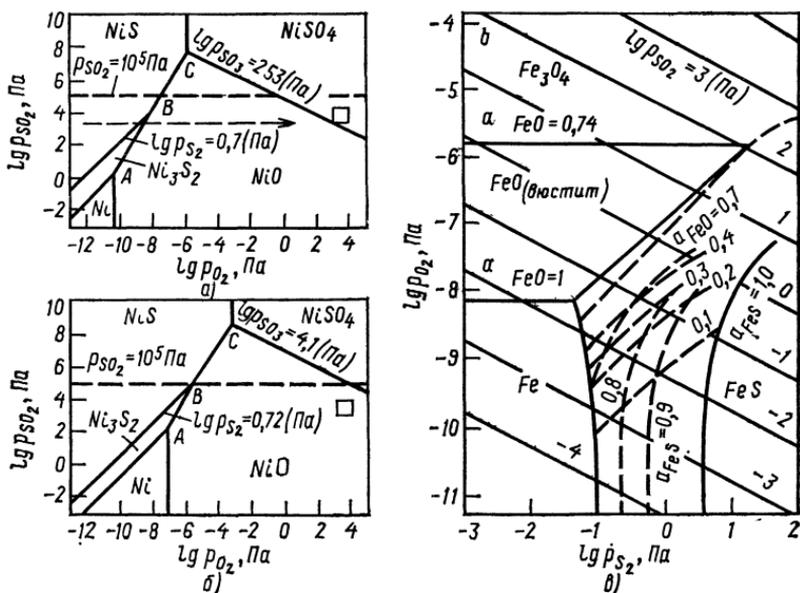


Рис. 14.2. Диаграммы парциальных давлений: система Ni—S—O: а — 1000 К; б — 1150 К; система Fe—S—O; в — 1393 К

связей Me—O. Образованию пленки оксида предшествует перестройка поверхностных атомов металла и структуры пленки адсорбированного кислорода. Эта перестройка облегчается при наличии структурного соответствия между сопрягающимися кристаллографическими плоскостями металла и оксида. В дальнейшем рост пленки происходит за счет миграции или диффузии ионов металла и кислорода сквозь нее.

Кинетическая закономерность газовой коррозии определяется главным образом толщиной оксидной пленки. При толщинах в несколько сотен ангстрем (низкие температуры), когда скорость диффузии ионов мала, кинетика описывается логарифмической (8), обратно-логарифмической (9) или параболической закономерностями:

$$h_* = h'_{*0} \ln t - c; \quad (8)$$

$$h_{*1}/h_* = c' - \ln t; \quad (9)$$

$$h_*^2 = 2At, \quad (10)$$

где  $h_*$  — толщина оксидной пленки;  $t$  — время;  $h'_{*0}$ ,  $h_{*1}$ ,  $c$ ,  $c'$ ,  $A$  — константы. Вид этих зависимостей приведен на рис. 14.3.

Рост тонких пленок, в частности, описывается теорией Кабреры и Мотта. Эта теория предполагает, что диффузия ионов затруднена, а электроны проходят через тонкий слой оксида за счет либо туннельного эффекта, либо термоэлектронной эмиссии, ионизируя адсорбированный на поверхности оксида кислород. Создающееся в пленке за счет образования катионов на границе «металл—оксид» и анионов на границе «оксид—газ» сильное электрическое поле облегчает перенос ионов. В соответствии с этой теорией

$$\frac{dh_*}{dt} = n_i v_i V / h_* v, \quad (11)$$

где  $v_i$  — подвижность ионов;  $v$  — объем оксида,

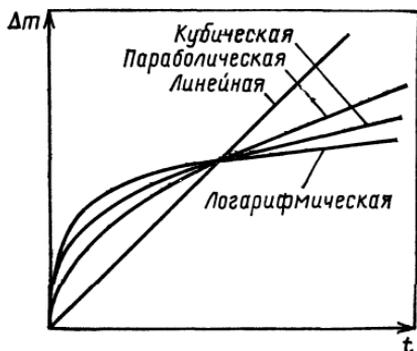


Рис. 14.3. Характер типичных изотерм окисления

приходящийся на 1 ион металла;  $n_i$  — концентрация межузельных ионов \*;  $V$  — разность потенциалов на внутренней и внешней границах пленки.

Выражение (11) описывает параболический закон роста [см. уравнение (10)], в котором  $A = n_i v_i V v^{-1}$ . Константа  $A$  в (10) отличается по смыслу от константы параболического окисления для случая толстых пленок [ $h_* \gg h_{*0}$ , где  $h_{*0} = (\epsilon k l / 8 \pi n e^2)^{1/2}$ ;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная оксида;  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана], описываемого теорией Вагнера.

Образование оксида с проводимостью  $p$ -типа (например,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) по теории Кабреры и Мотта описывается уравнением

$$h_*^3 = 3k't, \quad (12)$$

где  $k' \sim \exp [-(\omega_u + u)/kT]$ ;  $\omega_u$  и  $u$  — соответственно энергии образования и активации диффузии катионной вакансии. При  $h_* < h_{*1}$  ( $h_{*1} = qaV/kT$ ,  $q$  — заряд иона,  $a$  — расстояние между соседними междоузлиями) скорость миграции ионов не пропорциональна напряженности поля в оксиде, а лимитирующая стадия процесса — переход атома металла из решетки металла в решетку оксида. Скорость процесса

$$dh_*/dt = B \exp(h_{*1}/h_*), \quad (13)$$

где  $B$  — скорость дрейфа межузельного иона.

Приближенное интегрирование (13) приводит к уравнению (9), подтверждаемому в опытах по окислению меди, тантала, бария и других металлов при низких температурах.

Хауффе и Илшнером для указанной области толщин пленок получено уравнение для их роста в форме (8). Модель Хауффе и Илшнера в отличие от модели Кабреры—Мотта основана на учете пространственного заряда в пленке толщиной несколько сотен ангстрем. Уравнение (8) удовлетворительно описывает окисление магния, цезия и железа при комнатной температуре, циркония и титана при температурах ниже 300 °С. В соответствии с представлениями, развитыми Хауффе и Илшнером,

\* Для оксида — полупроводника  $n$ -типа.

рост оксидной пленки должен описываться сначала уравнением (8) с последующим переходом в уравнение (9).

Модель образования тонких пленок, развитая Гримли и Трапнелом, базируется на учете хемосорбции кислорода на границе раздела «пленка—газ». По этой модели ионизация кислорода может происходить не только за счет электронов металла, но и передачей электрона от катиона. Последний при этом повышает свой положительный заряд. Изотермы окисления в этом случае описываются или логарифмической закономерностью (скорость окисления лимитируется переносом электронов), или линейной зависимостью (лимитирующие стадии — образование катионных вакансий на границе «оксид  $p$ -типа—газ», исчезновение катионных вакансий на границе «оксид  $p$ -типа — металл», образование межузельных катионов на границе «оксид  $n$ -типа — металл», перенос межузельных катионов в оксид  $n$ -типа), или кубической зависимостью (оксид  $p$ -типа при условии пропорциональности скорости диффузии анионных вакансий и напряженности поля).

Изложенные теории роста тонких пленок на металлах базируются на различных моделях и постулатах, оправдываемых в ряде случаев в тех или иных пределах толщин пленок. На кинетические закономерности их роста сильное влияние оказывают: тип проводимости, вид зависимости скорости дрейфа ионов или вакансий от напряженности поля, характер лимитирующей стадии процесса (например, образование катионных вакансий на границе «оксид—кислород» или их исчезновения на границе «оксид—металл» и т. д.). Этим объясняется отсутствие единой непротиворечивой теории роста таких пленок.

Кинетика образования толстых пленок в большинстве случаев описывается уравнением параболического вида

$$h_*^2 \sim t. \quad (14)$$

Впервые закономерность (14) была обнаружена Тамманом, а механизм процесса был выяснен Вагнером. Теория базируется на следующих положениях: оксидная пленка, свободная от макродефектов, служит диффузионным барьером для компонентов реакции окисления; рост оксидной пленки вызван диффузией катионов и анионов, а также миграцией электронов,двигающихся в том же направлении, что и катионы, причем электроны и ионы мигрируют

независимо друг от друга; скорость химического взаимодействия на границах раздела фаз высока; на этих границах устанавливается термодинамическое равновесие

Движущая сила процесса — свободная энергия образования оксида. В результате взаимодействия металла с кислородом в слое оксида возникает градиент химического потенциала компонентов (рис. 14.4).

Если представить перенос ионов и электронов через оксидную пленку как процесс прохождения тока через элемент, ЭДС которого  $E$  создается за счет реакции окисления металла, а электролитом и внешней цепью является оксид, то скорость роста пленки

$$dn/dt = \frac{(\tau_k + \tau_a) \tau_0 \kappa s E}{F} \frac{1}{h_*}; \quad (15)$$

здесь  $n$  — количество образовавшихся молекул оксида;  $\tau_a$ ,  $\tau_k$ ,  $\tau_0$  — соответственно числа переноса анионов, катионов и электронов ( $\tau_a + \tau_k + \tau_0 = 1$ );  $\kappa$  — электропроводность оксида;  $s$  — площадь пленки;  $E$  — число Фарадея. Уравнение (15) выражает параболический закон

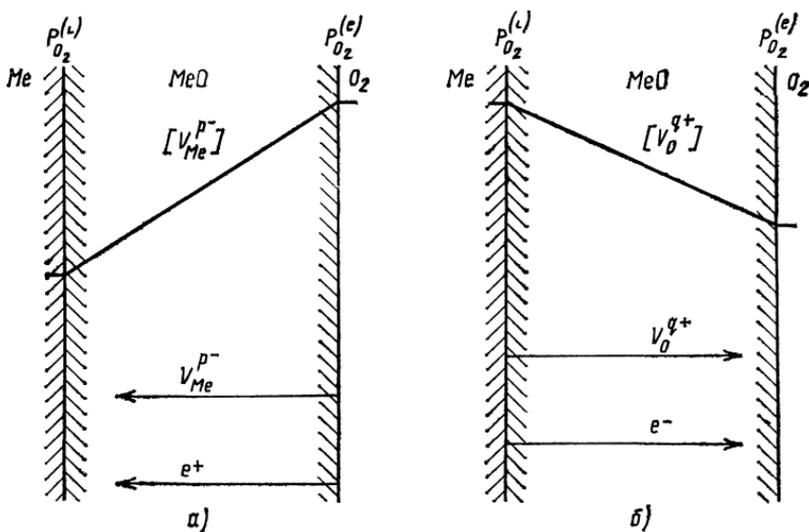


Рис. 14.4. Схемы градиентов концентраций вакансий ионов металла **а** и кислорода **б** и процессов переноса в оксидных пленках

окисления. Учитывая зависимость  $E$  и  $\kappa$  от давления кислорода \*, можно записать:

$$dn/dt = \left\{ \frac{(\tau_a + \tau_\kappa) \tau_3 \kappa_0^s}{F} \frac{nRT}{zF} [(\rho_{O_2}^e)^{1/n} - (\rho_{O_2}^i)^{1/n}] \right\} \frac{1}{h_*}, \quad (16)$$

где  $z$  — заряд диффундирующей частицы;  $\rho_{O_2}^e$  и  $\rho_{O_2}^i$  — давление кислорода на внешней и внутренней границах оксидной пленки соответственно, последнее равно давлению диссоциации оксида. Выражение, входящее в фигурные скобки уравнения (16), — константа. Поскольку  $\kappa$  и  $\tau_i$  — функции химического потенциала кислорода  $\mu_0$ , то (16) является частным случаем модели (17) для параболического закона окисления, полученного Вагнером:

$$dn/dt = \left\{ \frac{300}{F} \frac{s}{Ne} \int_{\mu_0^i}^{\mu_0^e} (\tau_a + \tau_\kappa) \tau_3 \kappa \frac{1}{z_*} d\mu_0 \right\} \frac{1}{h_*} = k_n \frac{1}{h_*}, \quad (17)$$

где  $k_n$  — параболическая константа скорости окисления.

Для случая образования пленок с  $\tau_3 \approx 1$ , используя соотношение Эйнштейна  $D_i^* = B_i kT$ , где  $D_i^*$  — коэффициент самодиффузии иона металла,  $B_i$  — его подвижность, Вагнер получил следующие уравнения для вычисления параболической константы:

$$k_n = c_i \int_{a_{Me}^e}^{a_{Me}^i} \left( D_{Me}^* + \frac{z_0}{z_{Me}} \right) d \ln a_{Me}; \quad (18)$$

$$k_n = c_i \int_{a_0}^{a_0^e} \left( \frac{z_{Me}}{z_0} D_{Me}^* + D_0^* \right) d \ln a_0, \quad (18')$$

где  $c_i = z_{Me} c_{Me} = z_0 c_0$  — концентрация ионов металла или кислорода;  $a_{Me}$ ,  $D_{Me}^*$ ,  $a_0$ ,  $D_0^*$  — активности и коэффици-

\* Зависимость  $\kappa = f(p_{O_2})$  имеет вид  $\kappa = \kappa_0 p_{O_2}^{1/n}$ , где  $\kappa_0$  — электропроводность оксида при  $p_{O_2} = 10^5$  Па, значение  $n$  определяется путем приложения закона действующих масс к квазихимической реакции образования дефектов в решетке оксида. Например, для  $Cu_2O$  (катионные вакансии и дырки)  $n = 8$ , для  $ZnO$  (межузельные катионы и электроны)  $n = -6$ .

енты самодиффузии металла и кислорода соответственно.

Практическая реализация направления жаростойкого легирования ограничена в силу следующих причин: концентрация легирующей добавки должна быть, как правило, невелика в силу ограниченной растворимости компонентов квазибинарных систем «оксид—оксид»; распределение легирующих катионов в окалине должно быть равномерным, а характер разупорядочения и тип проводимости оксида должен быть не изменен по глубине слоя. Последнее условие предполагает конгруэнтное окисление сплава. На практике из-за различий в сродстве компонентов сплава к кислороду и их различной диффузионной подвижности в сплаве и окалине выполнение этого условия — скорее исключение, чем правило.

Данные по влиянию легирования на жаростойкость металлов, согласующиеся с выводами из теории Вагнера, приведены в табл. 14.2.

В ряде случаев изотермы окисления описываются уравнением

$$h_*^2 + k_{\text{л}} h_* = k_n t + c \quad (19)$$

Таблица 14.2

Влияние легирующих элементов на скорость окисления металлов

Металл	Соединение	Тип проводимости и собственные дефекты	Легирующий элемент	Изменение скорости окисления
Ni	NiO	<i>p</i> -тип, катионные вакансии	Li	Уменьшается
Ni	NiO	То же	Cr	Возрастает
Zn	ZnO	<i>n</i> -тип, ион металла в междоузлиях	Al	Уменьшается
Zn	ZnO	То же	Li	Возрастает
Ti	TiO <sub>2</sub>	<i>n</i> -тип, анионные вакансии	W	Уменьшается
Zr	ZrO <sub>2</sub>	То же	Nb	»
Ag	AgBr	Ионный, дефекты Френкеля	Cd	»
Fe	FeO	<i>p</i> -тип, катионные вакансии	Li	»

При этом скорость начальной стадии определяется членом  $k_n h_*$  (тонкая пленка, малое диффузионное сопротивление, медленная стадия — химическое взаимодействие), а по мере утолщения пленки — членом  $h_*^2$ . Уравнением (19) описывают также процессы, сопровождаемые ростом неоднородных пленок, содержащих макродефекты, например, трещины на участках поверхности с малым радиусом кривизны. Формально процесс окисления в этом случае может быть также описан уравнением

$$h_*^n = kt, \quad (20)$$

где  $1 < n < 2$ .

При окислении некоторых металлов (Сe, W и др.) происходит переход окисления с параболической зависимостью в линейную, сопровождаемый частичным превращением первоначально плотной окисной пленки в пористый слой. Фазовый состав обоих слоев может быть одинаков или отличен. Толщина внутреннего слоя достигает при некоторой длительности процесса предельного значения, а кинетика окисления описывается моделью

$$q_* = \frac{k_n}{k_{\text{л}}} \ln \left( 1 - \frac{k_{\text{л}} q_{*1}}{k_n} \right)^{-1} + k_{\text{л}} t, \quad (21)$$

где  $q_*$  — удельный прирост массы металла;  $q_{*1}$  — масса кислорода в плотном слое.

В случаях, когда  $n$  в модели (20) принимает значения больше 2, процесс окисления сопровождается либо изменением структуры окисной пленки, например, в связи с ее спеканием, либо образованием зон твердого раствора кислорода в металле (окисление титана и циркония). Газовая коррозия может носить равномерный или локальный характер. Равномерная коррозия характеризуется степенью и интенсивностью процесса. При этом степень коррозии определяется изменением массы металла и глубиной коррозии (ГОСТ 21910—76).

Интенсивность коррозии характеризуется мгновенной скоростью коррозии в момент времени  $dt$  и может быть выражена производной по времени от указанных выше величин степеней коррозии, например, скоростью изменения массы металла

$$V_q = \frac{dq}{dt} = \frac{1}{s} \frac{dm}{dt}; \quad (22)$$

скоростью проникновения коррозии в металл

$$V_h = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{\rho s} \frac{dm}{dt}; \quad (23)$$

скоростью роста оксидной пленки

$$V_{h_*} = \frac{dh_*}{dt} = \frac{1}{\rho_*} \left( \frac{dq}{dt} + \frac{dq_*}{dt} \right) = \frac{1}{\rho_* s} \left( \frac{dm_*}{dt} - \frac{dm}{dt} \right). \quad (24)$$

На практике удобнее пользоваться значениями средней скорости коррозии, т. е. скорости, усредненной для интервала времени  $t_2 - t_1$ .

Так, среднюю скорость роста оксидной пленки находят из выражения

$$\begin{aligned} \bar{V}_{h_*} &= \frac{h_{*2} - h_{*1}}{t_2 - t_1} = \frac{q_2 - q_1 + q_{*2} - q_{*1}}{\rho_* (t_2 - t_1)} = \\ &= \frac{m_1 - m_2 + m_{*2} - m_{*1}}{\rho_* s (t_2 - t_1)}. \end{aligned} \quad (25)$$

Аналогичным образом определяют остальные характеристики средней скорости коррозии.

Локальная коррозия определяется аналогичными параметрами. Например, степень локальной коррозии выражается средней глубиной межкристаллитной коррозии (МКК):

$$\bar{h} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_i, \quad (26)$$

где  $N$  — число измерений глубины МКК, или средней глубиной язва

$$\bar{h}_\pi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_{\pi i}. \quad (27)$$

Основные показатели интенсивности локальной коррозии — средняя скорость роста язв или средняя скорость МКК.

Графический метод оценки жаростойкости металлов [9] основан на построении номограмм жаростойкости в

координатах  $\lg q - p$ , где  $p$  — параметр жаростойкости;

$$p = \frac{E \lg e}{RT} - \lg t;$$

$E$  — энергия активации процесса. Зависимость  $\lg q = f(p)$  следующая:

$$\lg q = a - bp, \quad (28)$$

где  $a = \frac{\lg k_0}{n}$ ,  $b = 1/n$ ;  $k_0$  и  $n$  — константы кинетического уравнения  $q^n = k_0 \exp(-E/RT)t$ .

С помощью параметрических диаграмм можно получить значения  $q, h$  для различных температур и времен эксплуатации. Эти диаграммы строят на основании серии экспериментальных изотерм окисления.

При наличии в системе «металл—кислород» нескольких фаз возможно образование многослойных окалин (окисление Fe выше 700 °C сопровождается образованием фазовых слоев FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, окисление Cu—Cu<sub>2</sub>O и CuO, окисление Mn—MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.). Толщины слоев зависят от скорости диффузии компонентов в оксиде, констант скорости реакций на фазовых границах и т. д.

Как правило, вследствие различий этих параметров обнаруживается преимущественный рост одного оксида. Например, основная фаза, образующая при окислении Fe при температурах выше 700 °C — вюстит, а массовые доли Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляют соответственно 5 и 1 % общей массы окалины.

При параболической временной зависимости роста каждого слоя в двуслойной окалине отношение толщин слоев описывают уравнением

$$h'_*/h''_* = \frac{\Delta_1 (k'/k'' - z)}{2z(z+1)} \pm \left[ \frac{\Delta_1^2 (z - k'/k'')}{4z^2(z+1)^2} + \frac{\Delta_1^2 k'/k''}{z(z+1)} \right]^{1/2}; \quad (29)$$

здесь  $k'$  и  $k''$  — константы скорости роста слоев;  $z \equiv \equiv (m - n)/n$ , где  $m$  и  $n$  — индексы у кислорода в оксидах MeO<sub>m</sub> и MeO<sub>n</sub>;  $\Delta_1$  — отношение молекулярных объемов оксидов.

При окислении сплава АВ (А — основной металл, В — легирующая добавка) возможно образование структур двух типов: I тип соответствует окислению одного эле-

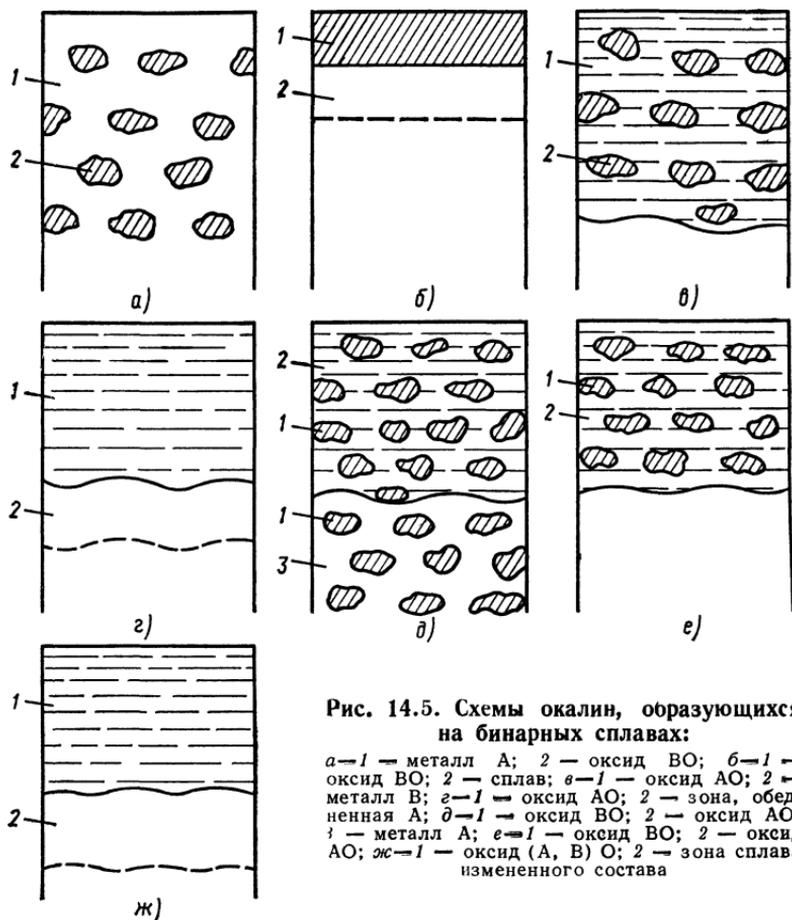


Рис. 14.5. Схемы окалин, образующихся на бинарных сплавах:

*a*—1 — металл А; 2 — оксид ВО; б—1 — оксид ВО; 2 — сплав; в—1 — оксид АО; 2 — металл В; г—1 — оксид АО; 2 — зона, обедненная А; д—1 — оксид ВО; 2 — оксид АО; 3 — металл А; е—1 — оксид ВО; 2 — оксид АО; ж—1 — оксид (А, В) О; 2 — зона сплава измененного состава

мента сплава; II тип образуется при окислении обоих компонентов. Соответствующие структуры оксидных пленок приведены на рис. 14.5. Схемы могут видоизменяться по мере развития процесса. Так, дисперсные частицы ВО (рис. 14.5, д, е) могут коагулировать и образовывать сплошные слои (сплав Cu—Si). Поскольку при окислении сплавов соотношение металлических компонентов в окалине и сплаве в общем случае неодинаково, под оксидной пленкой образуется зона сплава, отличающаяся по составу от исходного. При этом вследствие обогащения этой зоны более благородным компонентом возникают

противоположно направленные диффузионные потоки обоих компонентов сплава (рис. 14.6).

При образовании оксидов с высокой упругостью паров при некоторых условиях происходит их испарение со скоростью, равной скорости образования (окисление вольфрама, рения, германия, металлов платиновой группы или взаимодействия большинства металлов с галогенами).

Если процесс протекает при субатмосферных давлениях, на его скорость сильное влияние оказывает диффузия исходных и конечных газовых продуктов через граничный газовый слой (диффузионный контроль). Поэтому скорость такого процесса увеличивается при увеличении скорости газового потока или снижении давления газа и в большей степени определяется скоростями поверхностных процессов. Например, кинетический контроль процесса окисления вольфрама при  $T > 2000^\circ\text{C}$  наступает при  $p_{\text{O}_2} = 13 \dots 130$  Па.

В условиях диффузионного контроля процесса его скорость

$$V_q = \frac{(M/\rho)_{\text{Me}} (2\pi M_{\text{MeO}} RT)^{-1/2} k p_{\text{O}_2}}{1 + (2\pi M_{\text{MeO}} RT)^{-1/2} p/k_m}; \quad (30)$$

здесь  $M$  — молекулярная масса;  $\rho$  — плотность; индексы Me и MeO относятся к металлу и оксиду соответственно;  $k$  — константа равновесия реакции окисления при температуре  $T$ ;  $p$  — суммарное давление;  $k_m = \text{Nu } \rho D / L R T_r$  — коэффициент массопередачи ( $\text{Nu}$  — критерий Нуссельта;  $D$  — коэффициент диффузии молекул оксида в граничном слое;  $L$  — характерный размер образца;  $T_r$  — средняя температура газа).

Из модели (30) следует, что при малых  $p$   $V_q \sim p_{\text{O}_2}$  и процесс контролируется поверхностной реакцией. В этих условиях кинетика процесса описывается квазиравновесной моделью Бэтти и Стикни, основанной на положении, что окисление происходит при адсорбции молекул

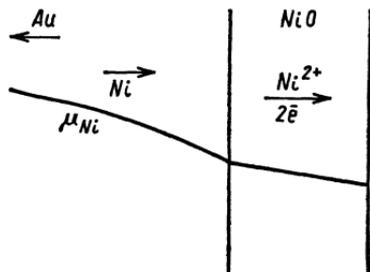


Рис. 14.6. Схема распределения элементов в окисленном сплаве Au—Ni

кислорода, причем время пребывания адсорбированных молекул достаточно для достижения равновесия. [Модель скорости испарения оксида  $Q$ :

$$Q = \varepsilon_i p_i (2\pi M_i RT)^{-1/2}, \quad (31)$$

где  $p_i$  и  $M_i$  — равновесное давление и молекулярная масса  $i$ -го оксида;  $\varepsilon_i$  — вероятность реакции (отношение потока атомов металла, испарившегося с поверхности в виде  $i$ -го оксида, к потоку атомов кислорода, попадающих на поверхность металла).

#### 14.2. Газовая коррозия металлов в кислородсодержащих средах

**Железо** с кислородом образует оксиды  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Вюстит ( $\text{FeO}$ ) ниже 560 ... 570 °C распадается на  $\alpha$ -Fe и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В структуре вюстита есть вакансии ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , концентрация которых возрастает с ростом  $p_{\text{O}_2}$ . Образование вакансий связано с наличием в решетке  $\text{FeO}$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеет структуру шпинели. Структурные дефекты — вакансии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\square_{\text{Fe}^{2+}}$  и  $\square_{\text{Fe}^{3+}}$ ). Гематит —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — полупроводник с электронной проводимостью. Структурные дефекты — анионные вакансии.

Высокая концентрация вакансий в  $\text{FeO}$  обуславливает линейную закономерность окисления Fe при условии образования лишь вюститной пленки. При повышении  $p_{\text{O}_2}$  происходит образование многослойной окалины, рост которой описывается уравнением параболы (рис. 14.7). Перелом на температурной зависимости константы параболического окисления Fe соответствует появлению  $\text{FeO}$  в окалине (рис. 14.8). Поскольку рост  $\text{FeO}$  происходит по механизму преимущественной миграции ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , окисление Fe сопровождается образованием пор — продуктов конденсации вакансий (эффект Френкеля), обычно наблюдаемых на участках большой кривизны. На плоских поверхностях образование пор не происходит благодаря пластическому течению  $\text{FeO}$ . Из приведенных данных видно, что стойкость Fe к окислению невысока.

**Никель** образует единственный оксид —  $\text{NiO}$ . Основной тип дефектов в  $\text{NiO}$  — катионные вакансии, тип проводимости — дырочный. При 600 ... 1400 °C окисление Ni опи-

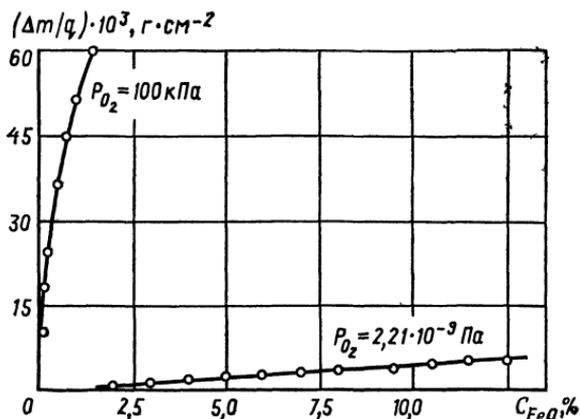


Рис. 14.7. Изотермы окисления железа при 1000 °С

сывается уравнением параболы (рис. 14.9). При снижении концентрации примесей скорость окисления Ni уменьшается. При окислении Ni, так же как при окислении Fe, характерно образование пор на внутренней границе окалины. При  $T < 800$  °С ионы  $Ni^{2+}$  диффундируют в Ni по границам зерен. Развитие сжимающих напряжений в NiO (следствие конденсации вакансий  $\square_{Ni}$ ) вызывает образование трещин, облегчающих проникновение кислорода к металлу.

Хром при взаимодействии с кислородом образует  $Cr_2O_3$ . Кинетика процесса описывается уравнением параболы, характер которой при 700 ... 1100 °С определяется моделью

$$k_n = 200 \exp(-79\,000/RT). \quad (32)$$

Относительно слабое защитное действие  $Cr_2O_3$  при  $T > 950$  °С обусловлено высокой упругостью паров  $Cr_2O_3$ . Высокое давление характерно также для металлического хрома, следствием чего является его заметное испарение при  $T > 830$  °С. Этими причинами объясняется потеря защитных свойств окалиной, образующейся на хrome при  $T > 1050$  °С. На скорость окисления хрома сильное влияние оказывает наличие в нем примесей. Можно сказать, что Cr обладает высокой жаростойкостью. Характерные особенности окисления хрома на воздухе — образование слоя  $Cr_2N$ , примыкающего к металлу, и мень-

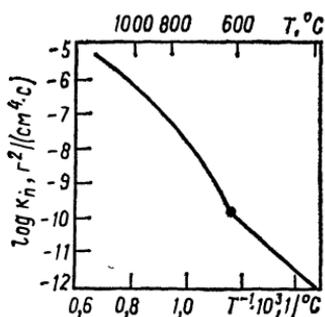


Рис. 14.8. Температурная зависимость параболической константы скорости окисления железа

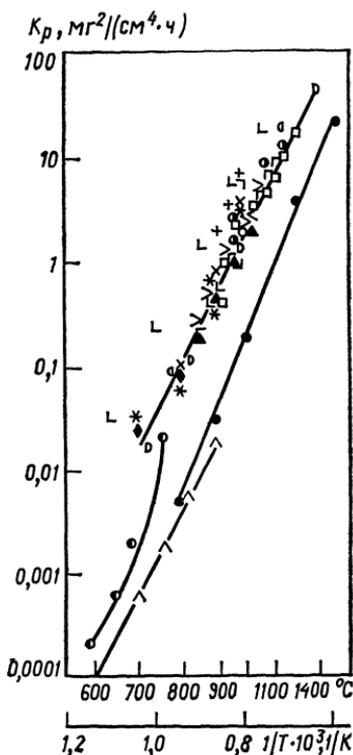


Рис. 14.9. Температурная зависимость константы параболической скорости окисления никеля

шая по сравнению с окислением в кислороде скорость процесса.

**Титан, цирконий, гафний** способны растворять большие количества кислорода. Скорость процесса связывания кислорода металлом при образовании бездефектной окалины описывается уравнением параболы при относительно низких температурах ( $T < 850^\circ\text{C}$ ). Константа параболического окисления — сумма двух слагаемых, описывающих образование твердого раствора и окалины.

Основные продукты окисления — высшие оксиды  $\text{MeO}_2$ . Основной механизм массопереноса — диффузия ионов  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{MeO}_2$  — полупроводники *n*-типа (собственные дефекты — кислородные вакансии). Окисление титана во влажном воздухе сопровождается образованием наряду с рутилом фаз  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Выше  $850^\circ\text{C}$  кинетика окисления титана описывается сначала уравнением (19) с последую-

щим переходом в линейное окисление (рис. 14.10). При этом оксид обладает низкими защитными свойствами из-за наличия в нем дефектов. Кроме того, в слое металла, насыщенного кислородом, образуются трещины. Спекание окалина при высоких температурах (~1200 °C) приводит к относительному замедлению процесса.

Для окисления циркония (и в меньшей степени титана) характерна закономерность

$$h_*^3 = k_{\kappa} t. \quad (33)$$

При  $T > 900$  °C с увеличением толщины окалины на цирконии в ней появляется сетка микротрещин, вызывающая ее частичное скалывание. Скорость окисления при этом возрастает и становится независимой от времени (разрушающее окисление).

Кинетические закономерности окисления и структура образующихся оксидных пленок на гафнии аналогичны таковым для циркония. При низких температурах изотермы описываются логарифмическим уравнением. Длительность этой стадии уменьшается с ростом температуры. Далее она сменяется стадией окисления по параболическому закону, а затем — стадией линейного окисления.

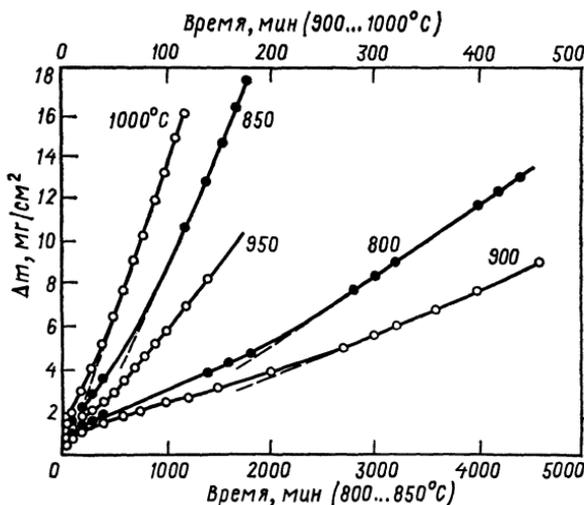


Рис. 14.10. Изотермы окисления титана

Температурная зависимость константы параболического окисления,  $(\text{мг} \cdot \text{см}^{-2})^2 \text{мин}^{-1}$ , гафния имеет вид

$$k_p = 6 \cdot 10^4 \exp(-36\,000/RT), \quad (34)$$

**Ниобий и тантал** — перспективные металлы для создания высокожаропрочных сплавов, применение которых ограничено главным образом их низкой стойкостью к окислению. Большое значение объемного отношения  $\Delta_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$  (а также  $\Delta_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ ) определяет низкую жаростойкость этих металлов. Кроме того, низкие коэффициенты термического расширения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  и  $4 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{град}^{-1}$  соответственно) по сравнению с таковыми для металлов ( $7 \dots 8 \times 10^{-6}$ ,  $\text{град}^{-1}$ ) приводят к развитию растягивающих напряжений в оксиде на границе «металл—оксид» при нагреве и отслаиванию пленки при термоциклировании. Растворение кислорода и азота в ниобии и тантале вызывает резкое снижение пластичности металла и облегчает скалывание окалины.

В системе «Nb—O» имеется ряд оксидных и субоксидных фаз, однако главную роль при окислении играет высший оксид  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . В ряде случаев во внутренней зоне окалины образуются фазы NbO и  $\text{NbO}_2$ , являющиеся промежуточными продуктами процесса. При  $T < 1000^\circ\text{C}$  начальная стадия окисления ниобия, описываемая уравнением параболы (растворение кислорода и (или) образование пленки  $\text{NbO}_2$ ), переходит в стадию линейного окисления (образование слоя  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ). По достижении слоя  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  некоторой толщины происходит его растрескивание и частичное скалывание с поверхности, особенно на участках образцов с малым радиусом кривизны.

Немонотонность зависимости скорости линейного окисления ниобия от температуры (рис. 14.11) при снижении давления кислорода ослабевает и исчезает при  $p_{\text{O}_2}$  13 Па. При  $T > 1200^\circ\text{C}$  скорость окисления ниобия весьма велика, и исследования в этих условиях проводят при пониженных  $p_{\text{O}_2}$ . При  $T > 1500^\circ\text{C}$  скорость процесса резко возрастает из-за плавления  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Оксид заметно испаряется.

В общих чертах характер окисления тантала аналогичен таковому для ниобия. Отличие заключается в наличии лишь одной фазы в системе «Ta—O» ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Анало-

гично окислению ниобия, процесс окисления характеризуется склонностью к образованию пересыщенных твердых растворов кислорода в металле с последующим выделением субоксидных фаз и низкими защитными свойствами  $Ta_2O_5$ . Переход от параболического окисления (растворение  $O_2$  либо образование субоксидных фаз) в линейное совпадает с появлением фазы  $Ta_2O_5$  и нарушением сплошности окалины. Константы линейного окисления  $k_n \sim p_{O_2}^{1/2}$ , что со-

ответствует диссоциативной адсорбции кислорода на поверхности  $Ta_2O_5$ . Температурная зависимость  $k_n$  от температуры характеризуется наличием максимума при  $700 \dots 725^\circ C$ . При  $1100 \dots 1200^\circ C$  окалина спекается и дает лучшую защиту металла, чем при  $900 \dots 1000^\circ C$ . При  $T > 1200^\circ C$  скорость окисления высока. Не исключена вероятность воспламенения металла. При  $T > 1700^\circ C$  заметно испарение оксидов.

**Молибден и вольфрам** образуют с кислородом несколько оксидов, из которых низкой температурой плавления и высокой упругостью паров характеризуются  $MoO_3$  и  $WO_3$ . Эти оксиды — полупроводники *n*-типа. Основной тип структурных дефектов — анионные вакансии.

Высокая скорость диффузии газов через жидкую оксидную пленку приводит к низкой стойкости молибдена к окислению. При  $T < 450^\circ C$  окисление молибдена описывается уравнением параболы. Основной продукт окисления —  $MoO_3$ . При  $450 \dots 700^\circ C$  изотермы окисления описываются уравнением (19). Реакция окисления локализована на границе «оксид—металл». При  $T \leq 650^\circ C$  и субатмосферных давлениях образуется двуслойная окалина, внутренний защитный слой которой  $MoO_2$  или  $Mo_4O_{11}$ , а наружный —  $MoO_3$ . Кинетика процесса описывается уравнением (21) аналогично окислению вольфрама (см. выше).

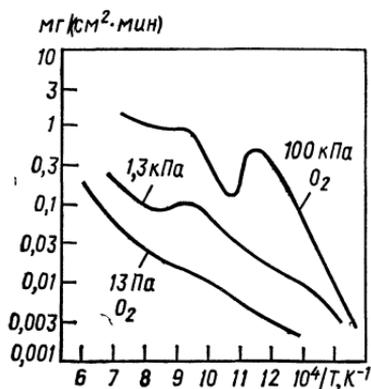


Рис. 14.11. Температурная зависимость константы линейной скорости окисления ниобия

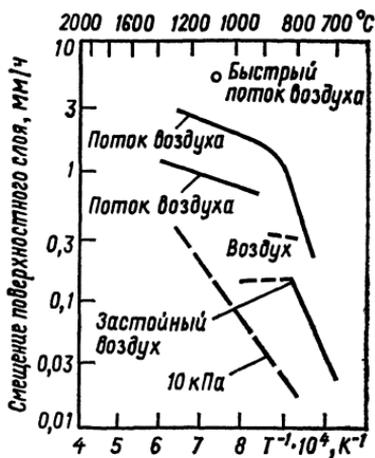


Рис. 14.12. Температурная зависимость константы линейной скорости окисления молибдена

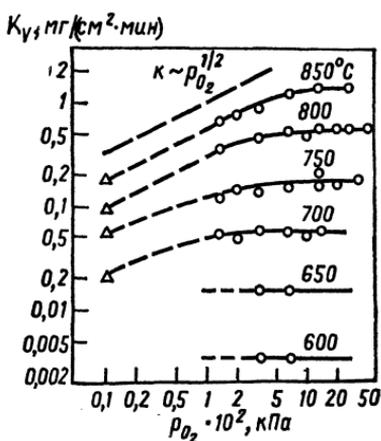


Рис. 14.13. Влияние давления кислорода на скорость окисления вольфрама

При  $T > 800^\circ\text{C}$  скорость испарения  $\text{MoO}_3$  становится равной скорости его образования. Скорость смещения поверхностного слоя металла за счет окисления — функция газодинамических характеристик среды (рис. 14.12). Очевидно, что использование молибдена в кислородсодержащих средах при высоких температурах без мер защиты невозможно.

В системе «W—O», так же как в системе «Mo—O», в области составов  $\text{WO}_2$ — $\text{WO}_3$  имеется ряд фаз, принадлежащих к различным гомологическим рядам. До  $300^\circ\text{C}$  изомеры окисления вольфрама описываются уравнением (8), а при  $300 \dots 500^\circ\text{C}$  — уравнением (14). В первом случае основной продукт —  $\text{WO}_2$ , во втором —  $\text{WO}_3$ . При  $500^\circ\text{C}$  процесс протекает в соответствии с уравнением (19) и сопровождается образованием двуслойной окалины. С увеличением температуры толщина внутреннего защитного слоя уменьшается, и при  $1100^\circ\text{C}$  окалина состоит только из  $\text{WO}_3$ . При  $600 \dots 800^\circ\text{C}$  после кратковременного периода окисления, приблизительно описываемого уравнением параболы, скорость процесса становится независимой от времени. Ее значение зависит от  $p_{\text{O}_2}$  в тем большей мере, чем выше температура (рис. 14.13), причем при низких давлениях  $k_{\text{л}} \sim p_{\text{O}_2}^{1/2}$ . При  $T > 1000^\circ\text{C}$  суще-

ственно испарение  $(\text{WO}_3)_4$ . Поэтому скорость процесса зависит от давления и скорости газа. При  $T > 1300^\circ\text{C}$  скорости образования и испарения  $\text{WO}_3$  равны. В этих условиях скорость процесса описывается либо уравнением (30) (высокие давления), либо уравнением (31) (низкие давления). Граница указанных областей находится в области  $p_{\text{O}_2} = 13 \dots 131 \text{ Па}$  при  $2000^\circ\text{C}$ . С увеличением скорости газа граничное значение  $p_{\text{O}_2}$  возрастает. Так же, как и молибден, вольфрам взаимодействует с кислородом с весьма высокими скоростями, что исключает его использование в кислородсодержащих средах при высоких температурах без мер защиты. Скорость испарения  $w$  (в виде оксидов) при  $1500$  и  $2000^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{O}_2} = 133 \text{ Па}$  равна соответственно  $1 \cdot 10^{17}$  и  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [4].

### 14.3. Газовая коррозия металлов в водяном паре, азоте, серусодержащих и галогенсодержащих средах

Теоретические представления, лежащие в основе моделей высокотемпературного взаимодействия металлов с кислородом, в равной мере справедливы по отношению к реакциям металлов с галогенами, серусодержащими и другими газами. Классификация этих процессов должна базироваться на особенностях массопереноса компонентов в твердой и газовой фазах.

В среде водяного пара при высоких температурах большое влияние оказывает наличие водорода в газовой фазе, изменяющего состав окарины и суммарную скорость процесса.

Железо при  $T > 700^\circ\text{C}$  в водяном паре образует  $\text{FeO}$ . Образование магнетита затруднено из-за его восстановления водородом. Поэтому скорость взаимодействия железа с водяным паром выше, чем с кислородом.

Скорость окисления никеля в водяном паре в 3 ... 5 раз ниже, чем на воздухе в связи с тем, что реакция  $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$  сдвинута вправо (константа равновесия  $k_p = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  возрастает с ростом температуры).

Начальная стадия окисления ниобия в водяном паре при  $1050 \dots 1500^\circ\text{C}$  описывается уравнением (19). Затем происходит переход к стадии линейного окисления. Продукт процесса —  $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Влажность кислорода не оказывает влияния на скорость окисления ниобия. Скорость

взаимодействия ниобия и тантала с водяным паром ниже скорости взаимодействия с кислородом при прочих равных условиях.

Кинетика взаимодействия молибдена с водяным паром при  $T > 1100^\circ\text{C}$  описывается уравнением прямой. Продукты реакции —  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ . Скорость процесса  $10^{-6} \dots 10^{-3}$  моль/(см<sup>2</sup>·мин) при 1600 и 1700 °C соответственно. Состав окалины на вольфраме при 1000 ... 1700 °C —  $\text{WO}_3$  и  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ . Кинетика процесса описывается уравнением прямой. Скорость окисления  $10^{-5}$  и  $10^{-3}$  моль/(см<sup>2</sup>·мин) при 1010 и 1400 °C соответственно. В среде азота при высоких температурах стабильные нитриды образуют следующие технически важные металлы (перечислены в порядке уменьшения энергии связи «металл—азот»): Hf, Zr, Ti, Al, Ta, Nb, Cr. Скорость азотирования, как правило, ниже скорости взаимодействия с кислородом. Металлы IV-а группы медленно взаимодействуют с азотом. Процесс описывается уравнением параболы. Качественных отличий в характере взаимодействия этих металлов с кислородом и воздухом не обнаружено. Ниобий и тантал взаимодействуют с азотом по параболическому временному закону. Значения констант,  $(\text{г} \times \text{см}^{-2})^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , параболического азотирования могут быть найдены из уравнений:

$$\text{Nb: } 500\text{—}800^\circ\text{C}; \quad k_n = 8 \cdot 10^{-8} \exp(-25\,400/RT); \quad (35)$$

$$\text{Ta: } 600\text{—}800^\circ\text{C}; \quad k_n = 1,4 \cdot 10^{-4} \exp(-39\,400/RT). \quad (36)$$

Азотирование молибдена и вольфрама в азоте не происходит в связи с малой термической стабильностью нитридов.

В серусодержащих средах с высоким кислородным потенциалом интенсивность газовой коррозии металлов обусловлена рядом причин. Во-первых, для сульфидов характерны большие значения  $\Delta$  (табл. 14.3). Следствием является слабое сцепление сульфидной окалины с металлом, например, никелевыми сплавами и сталями, в том числе высоколегированными. Во-вторых, для систем «металл—сера» характерно образование легкоплавких эвтектик (см. табл. 14.3). Образование жидкой фазы в окалине приводит к резкому возрастанию скорости массопереноса и облегчает развитие трещин (эффект Ребиндера). Важную роль на практике играет коррозия никеля в серусодержащих средах. Жаропрочные никелевые сплавы — основной конструкционный материал для изготовления

Таблица 14.3

## Свойства сульфидов металлов

Сульфид	$T_{пл}$ , °C	$T_{пл}$ эвтектики в системе «Me—S», °C	$\Delta$
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1100	—	3,7
CoS	Разлагается	880	2,37
CrS	—	—	2,5
FeS	1195	985	2,57
MnS	1530	1240	2,95
NiS	Разлагается	645	2,5

теплонагруженных деталей стационарных и двигательных газотурбинных установок, элементов парогенераторов и т. д. Наличие в жидком и твердом топливе в качестве примеси серы (0,1 ... 1 %) вызывает ускоренную коррозию никелевых сплавов в продуктах их сгорания. Дополнительное ускорение коррозионного процесса происходит при наличии в топливе солей натрия, попадающего в газоздушный тракт с засасываемым воздухом, главным образом при эксплуатации установок в морских и приморских районах.

При взаимодействии никеля с серой при высоких активностях кислорода возможно образование NiSO<sub>4</sub> (см. рис. 14.2). Сера из NiSO<sub>4</sub> может диффундировать через нижележащий слой NiO, образуя на границе раздела «Ni—NiO» фазу NiS. Результатом этого процесса является образование пористого незащитного слоя NiO. При наличии в газовой фазе NaCl скорость коррозии возрастает в несколько раз.

В табл. 14.4 приведена относительная стабильность некоторых металлических материалов к воздействию серусодержащих газовых сред.

В галогенсодержащих средах фактором, определяющим скорость процесса, является электронная проводимость. В связи с малой термической стабильностью и высокой упругостью паров галогенидов большинства металлов скорость процесса при  $T > 500$  °C, как правило, описывается уравнением прямой. Кроме того, процесс галогенирования ряда металлов (Cu, Al, Fe и др.) сопровождается выделением больших количеств теплоты, вызывающей

Таблица 14.4

Изменение стойкости металлов и сплавов  
в серосодержащих средах

Материал (увеличение стойкости сверху вниз) в среде		
H <sub>2</sub> S	S	SO <sub>2</sub>
Ni, Co Низкоуглеродистая сталь Fe Fe—Mn Инконель Cu Fe—15Cr — Fe—25Cr Cr Fe—18Cr—8Ni Fe—22Cr—10Al Cu—10Mg Fe—12Al, Ni—15Al Ta, Mo, W Al, Mg	Ni, Cu Низкоуглеродистая сталь Fe — Fe—14Cr Cu—Mn 80 Ni—13Cr—6,5Fe Mn Cr Fe—17Cr Fe—18Cr—8Ni — Хастеллой — Al, Mg —	Ni — Fe Cu—10Mg Fe—15Cr Ta Cu, латунь Алюминиевые сплавы Mo, W Fe—30Cr Fe—18Cr—8Ni Инконель Cu—12Al Zr — —

Таблица 14.5

Предельные температуры использования металлов в хлоре  
и хлористом водороде

Металл (сплав)	Температура, С, в среде	
	Cl <sub>2</sub>	HC
Ni	550	530
Инконель	550	500
Хастеллой	500 ... 550	442 ... 470
Mg	470	—
Fe—18Cr—8Mo	360	440
Fe—18Cr—8Ni	330	440
Pt	280	1220
Углеродистая сталь	220	280
Fe	175	200
Au	—	1000
Ag	—	250

Таблица 14.6

## Скорость коррозии металлов во фторе

Металл (сплав)	Скорость коррозии, мм·год <sup>-1</sup> , при температуре, °С			
	400	500	600	700
Ni	0,22	1,5	9,1	11,6
Монель	0,15	0,6	18,2	45,6
Инконель	11,6	18,8	51,84	152,4
Cu	—	3,66	30,48	883,9
Al	—	3,96	5,5	—

дополнительное ускорение процесса. Сравнительные данные по стойкости металлов и сплавов в хлоре и хлористом водороде приведены в табл. 14.5.

Стойкость металлов во фторе и фтористом водороде невысока. При  $T < 500$  °С относительно высокой стабильностью обладают Cu, Ni, монель и алюминий (табл. 14.6).

Предельная температура эксплуатации коррозионно-стойкой стали во фторсодержащих средах 250 °С.

#### 14.4. Методы защиты от газовой коррозии

Методы защиты металлов от газовой коррозии следующие: жаростойкое легирование, нанесение покрытий и введение в газовую фазу компонентов, образующих на поверхности металла защитную пленку. Последний метод еще не нашел широкого применения. Жаростойкость железа мала, что исключает применение низколегированных углеродистых сталей в окислительных средах при  $T > 500$  °С. Созданы высокожаростойкие стали, скорость окисления которых ниже, чем у Fe, в сотни и тысячи раз (окалиностойкие стали) [1].

**Двойные сплавы.** В сплавах железо-хром при добавке хрома скорость окисления железа уменьшается в тем большей мере, чем выше содержание хрома (рис. 14.14). Причина тому — образование в качестве компонента фазы окалины  $FeCr_2O_4$ , доминирующей на сплавах, содержащих  $>15$  % хрома. Важным фактором является отсут-

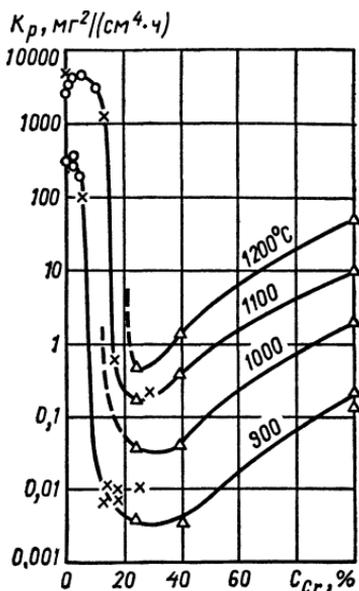


Рис. 14.14. Влияние концентрации хрома на константу параболического окисления Fe—Cr сплавов

ствии в окалине вюстита, область существования которого при легировании хромом резко сужается.

Для эксплуатации при 800 °C в окислительных средах содержание хрома должно быть не менее 10 %, при 950 °C — 18 %, а при 1100 °C — 27 ... 30 %. На сплавах, содержащих 15 ... 70 % хрома, окалина состоит в основном из  $Cr_2O_3$ , легированного железом.

В сплавах железо-никель никель слабо влияет на жаростойкость железа. Введение никеля до 30 % не изменяет качественный состав окалины, образующейся на железе (трехслойная окалина FeO— $Fe_3O_4$ — $Fe_2O_3$ ). Под FeO формируется гетерогенная зона, состоящая из FeO, в которой имеются частицы сплава, обогащенные никелем.

При большей концентрации никеля образуются шпинельная фаза  $NiFe_2O_4$  и Ni. Стали, легированные никелем, устойчивы к окислению при отсутствии в газовой фазе серы и ее соединений, а также водяных паров. Последние способствуют коррозионному растрескиванию стали. Скорость окисления сплавов, содержащих 30 ... 40 % Ni, близка к таковой для чистого никеля.

В сплавах железо-алюминий добавки алюминия повышают стойкость железа к окислению, что связано с образованием на поверхности сплавов пленки  $Al_2O_3$ , а при высоких температурах — шпинели  $FeAl_2O_4$ . При содержании Al в сплаве 8 ... 10 % скорость окисления железа при 900 °C снижается в 30 ... 35 раз. Оксидные пленки, образующиеся на высоколегированных сплавах Fe—Al, склонны к отслаиванию. Эти сплавы малопластичны и обладают невысокой жаропрочностью.

В сплавах железо-кремний при концентрации кремния 3 ... 10 % стойкость сплавов к окислению возрастает при  $T < 1000^\circ\text{C}$  в  $\sim 15$  раз по сравнению с чистым железом. Повышение эффекта можно получить предварительным окислением сплавов в смеси  $\text{H}_2\text{—H}_2\text{O}$  с целью получения пленки  $\text{SiO}_2$ . При обычных условиях на поверхности сплавов образуется слой фаялита —  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Внутреннее окисление сплавов с образованием частиц  $\text{SiO}_2$  в железной матрице происходит при концентрации  $\text{Si} < 6\%$ .

Сплавы железо-марганец с небольшим содержанием марганца окисляются конгруэнтно с образованием твердых растворов  $\text{FeO—MnO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ . Добавки марганца практически не влияют на жаростойкость железа.

**Сложнолегированные сплавы железа** на основе системы «железо—хром» обладают высокой жаропрочностью и жаростойкостью. Они служат основой коррозионно-стойких сталей. Главный легирующий компонент — никель.

Жаростойкость стали, содержащей 18 % хрома и 8 % никеля, примерно равна жаростойкости сплава  $\text{Fe—25Cr}$ .

В зависимости от содержания хрома и никеля сплавы имеют структуру  $\alpha$  (стали ферритного класса) и  $\gamma$  (аустенитные стали). Аустенитные стали обладают лучшими механическими свойствами, легче поддаются термомеханической обработке. При возрастании концентрации хрома до 36 % количество никеля, необходимое для получения максимальной жаростойкости, снижается [13]. С ростом температуры оптимальные концентрации никеля и хрома возрастают (рис. 14.15). Минимальная скорость окисления сталей, содержащих 11 ... 16 % хрома и 40 ... 70 % никеля, при  $900^\circ\text{C}$  —  $0,25\text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$ . Характерная особенность высокотемпературного окисления сплавов  $\text{Fe—Cr—Ni}$  — ускорение процесса на некотором его этапе, вызываемое разрывом оксидной пленки. Однако затем скорость процесса вновь уменьшается.

На основе системы  $\text{Fe—Cr—Ni}$  разработаны многочисленные марки сталей, обладающие высокими эксплуатационными свойствами, в том числе стойкостью к коррозии в различных газовых средах [7]. В качестве дополнительных легирующих элементов используют  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{V}$ . В табл. 14.7 приведены данные об основных группах хромоникелевых сталей.

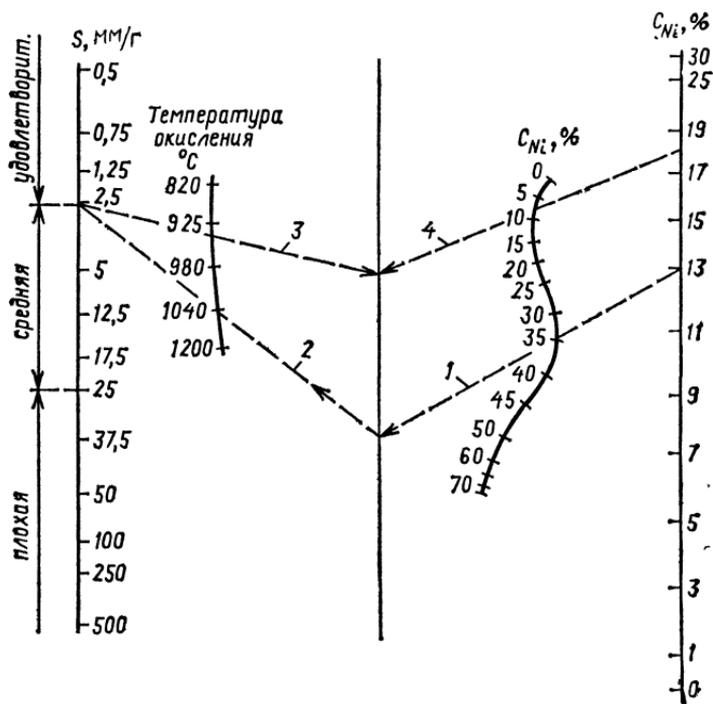


Рис. 14.15. Номограмма для определения скорости окисления сплавов Fe—Cr—Ni

При введении в сталь, содержащую 19 ... 20,6 % хрома, 0,17 ... 1,36 % лантана, отслоение оксидной пленки, образующейся при 1000 °C на воздухе, тормозится, что обусловлено образованием слоев  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaCrO}_3$ .

Высокой жаростойкостью обладают сплавы Fe—Cr, легированные алюминием. Их недостаток — трудность термомеханической обработки.

**Никелевые сплавы** играют важную роль в ряде областей техники: в энергетических и транспортных газотурбинных установках, атомной энергетике, нефтепереработке.

Сплавы никель-хром — основа большинства никелевых сплавов. Зависимость параболических констант окисления сплавов от их состава (рис. 14.16) отражает изменения в фазовом составе окалины. При малых содержаниях хрома (сплавы группы I) основная фаза внешней зоны окалины — NiO. Ее легирование хромом приводит в соот-

Таблица 14.7

Жаростойкие хромоникелевые стали [13]

Состав	Стойкость к газовой коррозии	Влияние добавки	Область применения
2 % Cr, до 4 % Ni	Слабая стойкость, особенно при воздействии серосодержащих сред	До 0,5 % Mo улучшает сопротивление ползучести	Нефтеперерабатывающая промышленность, крекинг-установки
12 % Cr, 10 ... 15 % Ni	Высокая стойкость при умеренных температурах	—	—
12 % Cr, 25 ... 35 % Ni	Высокая стойкость при умеренных температурах, устойчива в перегретом паре	До 1,5 % Si повышает стойкость к газовой коррозии	Газовые турбины, колонны синтеза
18 % Cr, 8 % Ni	Высокая стойкость до 800 °C, низкая стойкость в серосодержащих средах	1 % Ti, Ta и V улучшают свариваемость, до 4 % W, 8 % Mo повышают сопротивление ползучести и стойкость к воздействию серосодержащих сред	Наиболее широко используемый тип коррозионно-стойких сталей. Сочетание высокой химической стойкости и хороших механических свойств
20 % Cr, 10 ... 30 % Ni	Высокая стойкость до 1000 ... 1100 °C в средах, не содержащих серу	3 ... 4 % W повышают сопротивление ползучести, до 2 % Mn и Si повышают жаростойкость, особенно в серосодержащих средах	Стали с высокими механическими свойствами. Сопловые лопатки, жаровые трубы, камеры сгорания

ветствии с теорией Вагнера к возрастанию скорости окисления. При большей концентрации хрома в сплавах (группа II) внутренняя зона окалины состоит из  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, над которой формируется слой шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Окалина хорошо сцеплена с основой. Образование сплошной пленки  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствует началу параболической стадии окисления и начинается тем быстрее, чем выше температура процесса и концентрация хрома в сплаве. Скорость окисления лимитируется диффузией ионов Cr<sup>3+</sup> через слой

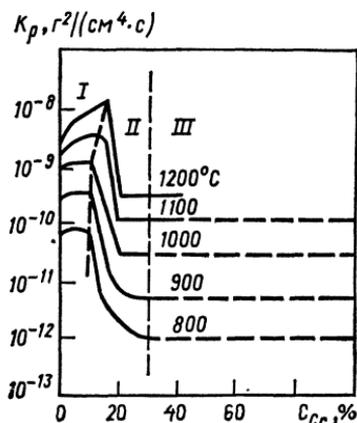


Рис. 14.16. Влияние концентрации хрома на константу параболической скорости окисления сплавов Ni—Cr при давлении кислорода  $10^4$  Па

$\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рост внешнего слоя NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при этом прекращается.

Сплавы III группы (содержание Cr > 30 %) окисляются со скоростью, близкой к скорости окисления хрома. Состав окалина —  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Концентрация шпинели мала. Несмотря на периодическое отслаивание окалина, она вследствие способности к быстрому зарастанию нарушенных участков оксидом хрома обладает высокими защитными свойствами.

В сплавах никель-алюминий с содержанием до 4 % алюминия скорость окисления возрастает (рис. 14.17).

Эффект аналогичен эффекту малых добавок хрома\*. Снижение скорости окисления сплавов, содержащих более 8 % алюминия, обусловлено образованием фазы NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> во внутренней зоне окалина. Внешняя зона окалина (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) подвержена трещинообразованию. Поэтому с ростом толщины внутренних слоев, состоящих из NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NiO, происходит переход от параболического окисления к линейному. При концентрации Al более 17 % \*\* окалина состоит из одной фазы —  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кинетика окисления описывается уравнением параболы, а константа параболического окисления на 3 порядка ниже, чем для чистого никеля.

Влияние добавок некоторых металлов на окисление никеля показано на рис. 14.18.

**Многокомпонентные сплавы.** Практически все современные жаростойкие никелевые сплавы базируются на системе Ni—Cr. Основные компоненты этих сплавов — Al, Co, Mo, W, Ti, Mn, Si, Nb, V, Ta, Zr (табл. 14.8).

\* В NiO при 1200 °C растворяется 1,3 ... 1,6 % Al.

\*\* При повышении температуры окисления это значение уменьшается и при  $T > 1200$  °C окалина из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется на сплавах, содержащих 6 % Al.

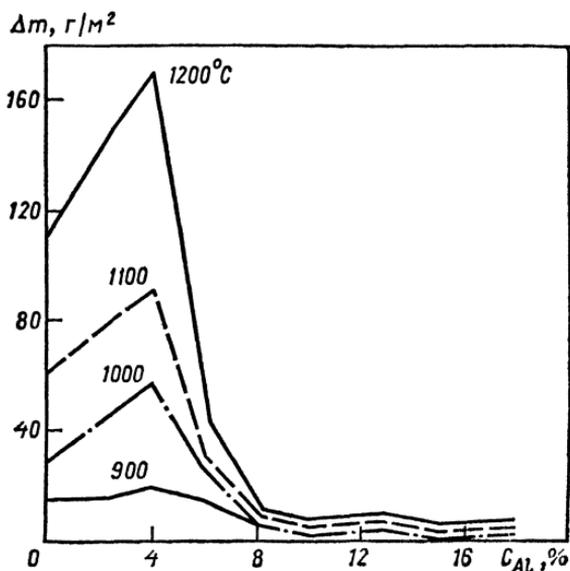


Рис. 14.17. Влияние концентрации алюминия на скорость окисления сплавов Ni—Al

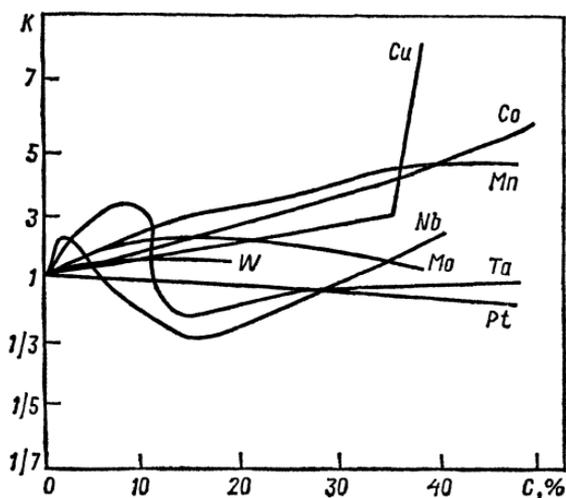


Рис. 14.18. Влияние легирующих элементов на жаростойкость никеля

Таблица 14.8

Состав (%) и стойкость к окислению никелевых сплавов [5, 13]

Сплав	C	Cr	Al	Mo	W	Ti	Co	Nb
ХН77ТЮР	≤0,08	20,5	0,70	—	—	2,10	—	—
ХН70ВМТЮ	≤0,12	12,2	1,90	2,80	5,20	1,90	—	—
ХН55ВМТФКЮ	≤0,12	10,8	3,80	4,20	4,80	1,80	12,40	—
ХН62ВМКЮ	≤0,10	9,2	4,40	8,70	4,80	—	4,60	—
ХН56ВМКЮ	≤0,10	9,5	5,50	7,25	7,10	—	11,60	—
ХН51ВМТЮКФР	0,12	10,5	3,95	5,40	5,40	2,40	14,50	—
ЖС6КП	0,13	11,0	4,50	5,75	4,00	3,05	7,00	—
ЖС6К	0,14	10,5	5,00	4,30	5,10	2,60	5,00	—
IN-100	0,18	10	5,5	3	—	5	15	—
TRW-1800	0,09	13	6	—	9	0,6	—	1,5
INCO-713C	0,12	13	6	4,5	—	0,6	—	2,25
Udimet-700	0,15	13	3,75	4,5	—	2,75	14	—
Rene 41	0,09	19	1,5	10	—	3,1	11	—
TAZ-ε ***	0,125	6	6	4	4	—	—	—
Сплав	V	Zr	B	Скорость изменения массы металла *, кг·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup>	Скорость роста оксидной пленки **, мм·ч <sup>-1</sup>			
ХН77ТЮР	—	—	—	0,14/0,20	2·10 <sup>-5</sup> /4,4·10 <sup>-5</sup>			
ХН70ВМТЮ	—	—	—	0,36/0,42	2·10 <sup>-5</sup> /5·10 <sup>-5</sup>			
ХН55ВМТФКЮ	—	—	—	0,05/0,25	5,5·10 <sup>-6</sup> /2,9·10 <sup>-5</sup>			
ХН62ВМКЮ	—	—	—	0,03/0,18	3,5·10 <sup>-6</sup> /1,5·10 <sup>-5</sup>			
ХН56ВМКЮ	—	—	—	0,03/0,12	3·10 <sup>-6</sup> /1,4·10 <sup>-5</sup>			
ХН51ВМТЮКФР	—	—	—	0,08/0,27	9·10 <sup>-6</sup> /3,3·10 <sup>-5</sup>			
ЖС6КП	—	—	—	0,04/0,22	5·10 <sup>-6</sup> /2,7·10 <sup>-5</sup>			
ЖС6К	—	—	—	0,04/0,20	5·10 <sup>-6</sup> /2,5·10 <sup>-5</sup>			
IN-100	1	0,05	0,15	0,1 **	—			
TRW-1800	—	0,07	0,07	0,019 **	—			
INCO-713C	—	0,1	0,012	0,011 **	—			
Udimet-700	—	—	0,01—	0,12 **	—			
			0,05					
Rene 41	—	—	0,01	0,12 **	—			
TAZ-8 ***	2,5	1	—	0,043 **	—			

\* Скорости, указанные в числителе, при T = 950 °С, в знаменателе — при 1000 °С.

\*\* 1000 °С.

\*\*\* Сплав легирован танталом (8 %).

Сплавы Ni—Cr—Al обладают высокой жаростойкостью. Используются для нанесения покрытий на никелевые сплавы. Константа параболического окисления при 1000 °С наиболее жаростойких сплавов равна  $5 \times 10^{-9}$  кг<sup>2</sup>/(м<sup>4</sup>·с). Окалина многослойна. Поскольку давление диссоциации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ниже, чем у Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> расположен под Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наибольшей жаростойкостью обладают сплавы, на поверхности которых при окислении образуется пленка α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 14.9). Поскольку пленка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при охлаждении растрескивается, на ее возобновление расходуется Al, чем и обуславливается уменьшение жаростойкости сплавов во времени.

При уменьшении этого соотношения содержания хрома и алюминия жаростойкость сплавов возрастает (см. табл. 14.18).

В сплавах Ni—Cr—W, Ni—Cr—Mo вольфрам в количестве 10 ... 40 % снижает жаростойкость никеля примерно на порядок при 1000 °С. Однако при введении в сплавы Ni—W хрома скорость окисления падает. Так, сплав Ni—40W—15Cr окисляется со скоростью, равной скорости окисления никеля. Так как W способствует селективному окислению хрома, сплав Ni—10Cr—40W окисляется при 1000 °С медленнее, чем сплав Ni—10Cr. Введение малых добавок молибдена в сплавы Ni—Cr повышает их жаростойкость.

В сплавах Ni—Cr—Ti добавки титана сложным образом влияют на скорость окисления (рис. 14.20). Рост скорости окисления при малых концентрациях титана связан с растворением титана в NiO. В состав окалины, кроме NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, входят NiTiO<sub>3</sub> и рутил, причем концентрация последних с течением времени возрастает.

Сплавы Ni—Cr—Mn и Ni—Cr—Si с компонентами Mn и Si используют для изготовления проволочных нагревателей, работающих в кислородсодержащих средах. Легирование марганцем приводит к образованию медленно растущей пленки MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, хорошо сцепленной с подложкой и расположенной под слоем Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому Mn увеличивает стойкость Ni—Cr сплавов к циклическому окислению.

Легирование сплава Ni—20Cr кремнием (~3 %) снижает скорость его изотермического окисления вдвое при 1100 ... 1200 °С и в десятки раз — скорость циклического

окисления. Кремний подавляет образование  $\text{NiO}$  и  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  и стимулирует рост слоя  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Добавка 4 % кремния снижает в 3 ... 4 раза скорость окисления сплава ХН40 в перегретом паре при  $600^\circ\text{C}$  и в 200 раз — скорость окисления сплава Х14Н14 на воздухе при  $900 \dots 1100^\circ\text{C}$ . На базе перечисленных систем разработаны многокомпонентные Ni—Cr сплавы с чрезвычайно высокой жаростойкостью. Примером может служить сплав Ni—23Cr—18W, дополнительно легированный кремнием, гафнием, иттрием, алюминием (концентрация их  $\sim 0,3\%$ ), масса которого практически не изменяется в процессе циклического 100-часового окисления при  $1100^\circ\text{C}$ .

Сплавы тугоплавких металлов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  — полупроводники *n*-типа. Основной тип дефектов — анионные вакансии. Поэтому легирование титана и циркония более высоковалентными металлами должно приводить к понижению скорости окисления. Действительно, малые добавки вольфрама, молибдена и тантала повышают сопротивление титана к окислению. Однако ввиду высокого сродства титана и циркония к кислороду легирование образующихся на них оксидных пленок другими металлами затрудне-

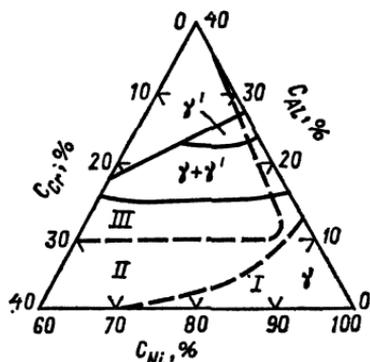


Рис. 14.19. Фазовый состав окислы, образующейся на сплавах системы Ni—Cr—Al при  $1000^\circ\text{C}$ ; I — NiO + подокалина; II —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + подокалина; III —  $\text{Al}_2\text{O}_3$

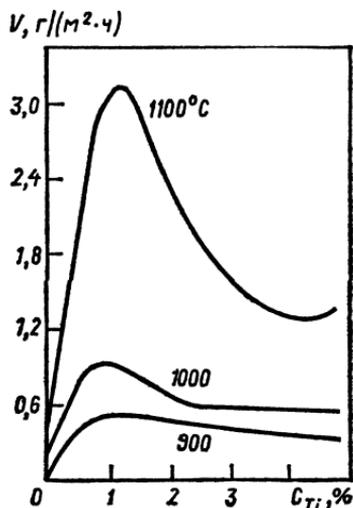


Рис. 14.20. Влияние концентрации титана на скорость окисления сплавов Ni — 10Cr

но. Легирование циркония, как правило, не приводит к повышению его жаростойкости.

Сплавы ниобия и тантала. Поскольку  $Nb_2O_5$  — полупроводник  $n$ -типа с анионными вакансиями, можно было бы полагать, что добавка в ниобий более высоковалентного металла (в области параболического окисления) должна привести к снижению скорости окисления. Однако анализ изменения концентрации и подвижности анионных вакансий в  $Nb_2O_5$  при легировании титаном, ванадием, хромом и алюминием показывает, что в связи с высокой концентрацией дефектов, отличающейся лишь на два порядка от концентрации свободных электронов в металлах, и возможным изменением подвижности при изменении их концентрации подход к жаростойкому легированию ниобия с позиции теории Вагнера неприменим. Априорный выбор добавок в данном случае затруднен. Важную роль играет размер иона легирующего элемента. При образовании однофазной окалины легирование ниобия металлами, образующими ионы меньшего, чем ион  $Nb^{5+}$ , размера, может привести к сжатию ячейки на основе  $Nb_2O_5$ , снижению объемного отношения  $\Delta_{Nb_2O_5}$  и торможению диффузии ионов  $O^{2-}$  в оксиде. Например, легирование ниобия цирконием, имеющим больший, чем у  $Nb^{5+}$ , радиус иона ( $0,79 \cdot 10^{-10}$  и  $0,69 \cdot 10^{-10}$  м соответственно), ускоряет окисление ниобия, а V, Mo и Cr (с радиусом ионов  $0,59$ ;  $0,62$  и  $0,63 \cdot 10^{-10}$  м соответственно) — замедляют.

При образовании неоднородной окалины следует учитывать свойства оксидов легирующих элементов. При значительном легировании ниобия цирконием и титаном, имеющими большее, чем ниобий, сродство к кислороду, происходит преимущественное образование оксида легирующего металла, а  $Nb^{5+}$ , как более высокозарядный ион, уменьшает концентрацию анионных вакансий в пленке. Скорость окисления сплава при этом уменьшается (табл. 14.9). Из данных, приведенных в таблице, видно, что немногие элементы ухудшают жаростойкость ниобия. Перспективно легирование алюминием, титаном и хромом. Легирование цирконием в количестве  $>20\%$  повышает жаростойкость ниобия в связи с образованием фазы  $6ZrO_2 \cdot Nb_2O_5$ .

Важная характеристика стойкости ниобиевых и танталовых сплавов — скорость растворения в них кислорода

Скорость окисления сплавов на основе ниобия и тантала [4]

Легирующий элемент	Содержание, %	Скорость окисления, г·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup> при температуре, °С				
		600	800	1000	1100	1200
<b>Двойные сплавы ниобия</b>						
—	—	40	230	380	970	1500
Al	0,25	75	392	148	—	—
	0,9	—	—	—	—	950
	20	—	—	—	—	900
Si	0,03	69	520	214	—	—
	1,0	103	670	1038	—	—
	6,0	—	—	—	46	—
Ti	2,5	47	—	350	—	800
	5,0	2	210	180	—	600
	10,0	—	8	100	—	260 ... 300
Zr	10,3	—	460	—	440	—
	20,3	—	50	154	—	—
	50,3	—	50	39	—	153
V	0,6	36	320	230	—	250
	6,0	1	—	110	240	100
Ta	9,0	84	347	255	160	840
	18,0	75	307	203	100	710
	45,0	20	263	613	25	990
Cr	3,0	13	244	262	—	800
	12,0	1	4	223	—	—
Mo	1,0	17	120	132	—	—
	5,0	3	9	43	—	660
	10,0	4	19	46	40	320
W	9,0	31	123	300	—	330
	18,0	290	170	212	—	270
<b>Тройные сплавы ниобия</b>						
Ti—Zr	11—20	2,2	15	71	—	—
Ti—Mo	5—5	1	73	39	—	—
Ti—Mo	6—4	—	—	37	—	200
Mo—Al	5—0,3	1,9	21	50	—	—
Mo—Cr	2,1—1,4	1,8	24	41	—	—
Mo—Cr	10—5,6	—	168	24	—	75
W—Mo	10—5	1,3	134	220	—	—

Продолжение табл. 14.9

Легирующий элемент	Содержание, %	Скорость окисления, г·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup> , при температуре, °С				
		600	800	1000	1100	1200
<b>Танталовые сплавы</b>						
Нелегированный тантал				1200	1800	2000
Ti—Al	6—0,2	—	—	15	—	67
Ti—Al	19—2,4	—	—	4,5	—	19
Ti—Al	15—1,3	—	—	14	—	63
Ti—Si	10—0,2	—	—	50	—	33
Ti—Co	14—9	—	—	—	80 ... 100	—
Ti—Ni	14—9	—	—	—	150	—
Hf—W	4—60	—	—	—	—	75
Cr—Co	8,5—4,5	—	—	—	78	—

или азота, ухудшающего механические свойства сплава. С этой точки зрения полезно легирование металлами, снижающими растворимость кислорода и азота, например, молибденом и вольфрамом. Максимальной жаростойкостью обладают сложнoleгированные сплавы. Например, повышение жаростойкости сплавов Nb—Ti достигают легированием их алюминием, вольфрамом, хромом, цирконием, никелем и иттрием. Сплав на основе ниобия, содержащий Ti — 25, Al — 8, Y — 0,2 %, окисляется при 1100 °С со скоростью 0,15 мг·см<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>. Скорость окисления при 1100 °С сплава, содержащего Ti — 20, W — 10, Ni — 4 %, равна 1,4 мг·см<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>. Таким образом, достигнуто примерно 100-кратное увеличение жаростойкости ниобия. Однако жаростойкое легирование часто приводит к снижению жаропрочных свойств. Этого недостатка лишены сплавы Nb—W—Ti, дополнительное легирование которых металлами группы железа снижает скорость окисления при 1200 °С до 2,7 мг·см<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>. К этой группе сплавов относятся сплавы F-48 (79Nb—15W—5Mo—1Zr) и F-50 (74Nb—15W—5Ti—5Mo—1Zr), скорость окисления которых при 1200 °С — 12 и 9,9 мг·см<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup> соответственно.

Жаростойкость тантала повышают легированием никелем, молибденом (до 15 %), вольфрамом (до 50 %) (рис. 14 21). Добавки V и Nb до 15 % приводят к двукратному повышению жаростойкости тантала. Эффективны добавки металлов IV-а группы. Положительное влияние циркония усиливается при повышении температуры до 1100 °С. Сплавы Hf—Ta, богатые гафнием, устойчивы кратковременно к окислению при 2000 °С. Наиболее высокой жаростойкостью обладают тройные и многокомпонентные сплавы тантала (см. табл. 14.9). Тантал, легированный хромом и никелем (суммарное содержание Cr, Ni 15 %), окисляется со скоростью, меньшей, чем хром. Наибольшей жаростойкостью в этой системе обладает сплав Ta—7,5 Cr—5Ni. Наивысшей жаростойкостью обладают сплавы тантал – металл IV-а группы, легированные хромом, алюминием, кремнием, бериллием, молибденом.

Добавка хрома к сплавам Ta—Hf уменьшает скорость их окисления при 1200 °С почти на порядок. Тантал, легированный титаном, алюминием и хромом, окисляется примерно в 30 раз медленнее тантала при 1400 °С. Однако эти сплавы непластичны при комнатной температуре и легко рекристаллизуются.

Сплавы молибдена и вольфрама. Цель жаростойкого легирования этих металлов — образование при окислении стабильных молибдатов и вольфраматов. Образование  $MoO_3$  и  $WO_3$  и их испарение приводит к росту пористой незащитной пленки. Возможно образование жидкой пленки продуктов на границе «сплав—окалина». В связи с этим опасность катастрофического разрушения сплавов, вероятно, неустранима.

Повышению жаростойкости молибдена до 1000 °С способствует его легирование кремнием, кобальтом, хромом, танталом и никелем. Скорость окисления этих сплавов в сотни раз ниже, чем у чистого молибдена. Однако легирование часто приводит к ухудшению обрабатываемости и жаропрочности. На сплавах Mo—Ni и Mo—Co при окислении образуются молибдаты —  $Ni(Co)MoO_4$ . Дальнейшее увеличение жаростойкости достигают легированием их кремнием, введение бора увеличивает пластичность окалины. Скорость окисления сплавов Mo—19 Co—4,2 Si при 940 °С —  $0,03 \dots 0,04 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Сплавы обладают от-

носителем низкой жаропрочностью. Высокие температуры плавления и термическая стабильность молибдатов Ва, Mg, Zr, Ti и La делают перспективным легирование молибдена этими металлами. Введение хрома не дает существенного результата при  $T > 1000^\circ\text{C}$ , но их дополнительное легирование вольфрамом и титаном на 2 порядка уменьшает скорость окисления (сплавы Mo—14 ... 78Cr—15 ... 50 W, 10 ... 20 Cr—1 ... 5 Ti). Эффективно совместное легирование молибдена хромом и никелем.

Добавки металлов IV-а и V-а групп сложным образом влияют на жаростойкость вольфрама (рис. 14.22). Ниобий и тантал улучшают жаростойкость вольфрама при  $1000 \dots 1460^\circ\text{C}$  благодаря образованию двойных оксидов и вольфраматов. Легирование сплавов W—Cr титаном (W—0 ... 14 Cr—0 ... 1,5 Ti) и одновременное легирование вольфрама ниобием (0 ... 13 %), танталом (0 ... 15 и 25 ... 50 %) и молибденом (0 ... 2,5 %) приводит к резкому уменьшению скорости окисления на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$ . Минимальная скорость  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  достигается при легировании вольфрама хромом (8 %) и титаном (1,5 %). Поскольку титан стабилизирует вольфраматы ниобия и тантала, перспективны сплавы систем W—Nb—Ti и W—Ta—Ti. Максимальная жаростойкость получена на сплавах W—Cr—Pd (скорость окисления 0,01 и  $1,5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  при  $1200$  и  $1400^\circ\text{C}$  для сплава W—10 Cr—1 Pd), а время до разрушения — 550, 100 и 14 при  $1200$ ,  $1400$  и  $1800^\circ\text{C}$

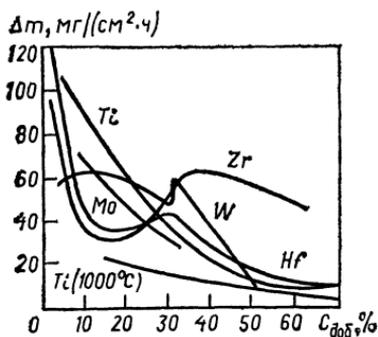


Рис. 14.21. Влияние легирующих элементов на жаростойкость тантала при  $1200^\circ\text{C}$

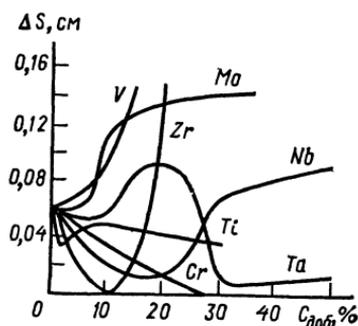


Рис. 14.22. Скорость окисления бинарных вольфрамовых сплавов при  $1200^\circ\text{C}$ , продолжительность окисления 5 ч

соответственно. Стойкость сплава объясняется образованием на поверхности пленки  $\alpha$ -Pd после селективного окисления хрома и вольфрама. Сплав хрупок.

В ряде случаев легирование либо не может обеспечить необходимый уровень жаростойкости металлов, либо сопряжено с ухудшением механических свойств сплава. Альтернативное решение — нанесение жаростойких покрытий [2, 6, 12] диффузионных или недиффузионных.

**Диффузионные покрытия** образуются при взаимной диффузии (возможно, сопровождаемой химическим взаимодействием) компонентов основы и среды — источника диффузантов. В качестве последней могут выступать твердые, газовые и жидкие среды. Для покрытий этого класса характерна высокая адгезия с основой. Широкое распространение получили методы нанесения диффузионных покрытий, при которых компоненты поступают к поверхности подложки в виде паров элементов или их газообразных соединений, например галогенидов. В последнем случае диффузионному процессу предшествуют химические реакции (восстановление, диспропорционирование). Распространен, в частности, порошок метод, в котором обрабатываемый металл или сплав загружают в порошок (порошки) насыщающих элементов или их соединений (парофазное нанесение). В газофазном порошковом методе в смесь вводят активатор, например галогениды металлов или аммония, переносчики элементов покрытия.

Состав недиффузионных покрытий необходимо выбирать таким образом, чтобы обеспечить совместимость материала покрытия и основы при температурах эксплуатации, а также высокую адгезию покрытия с основой. Эти покрытия наносят методами химического осаждения из газовой фазы, а также различными методами напыления (пламенного, плазменного, детонационного). В последние годы развиваются методы электронно-лучевого напыления покрытий в вакууме, а также напыление различных элементов и соединений с использованием электрических и магнитных полей (ионно-плазменное, в том числе магнетронное, катодное напыление, нанесение покрытий в тлеющем и высокочастотном разряде и т. д.). При достаточно высокой температуре процесса часть напыленного покрытия может превратиться в диффузионное.

Поскольку при нанесении покрытий образуется новый материал, свойства которого не являются суммой свойств основы и покрытия, при выборе покрытия необходимо учитывать влияние последнего на характеристики этого нового материала (жаропрочность, термостойкость, термостабильность, коррозионно-усталостные свойства и т. д.). Применительно к проблеме жаростойких покрытий правильно выбранная композиция должна сочетать высокие механические свойства с высокой жаростойкостью в реальных условиях эксплуатации. Примеры жаростойких покрытий и технология их нанесения приведены ниже.

### 14.5. Защита от коррозии газотурбинных двигателей

Компоненты газотурбинных двигателей (ГТД) работают в весьма тяжелых условиях воздействия высоких температур, термоциклирования, скоростных газовых потоков, механических нагрузок и вибраций. Наиболее сильным коррозионно-механическим воздействиям подвергаются лопатки ГТД, которые изготовляют из жаропрочных никелевых сплавов (табл. 14.10). Для обеспечения коррозионной стойкости необходимо нанесение на поверхность

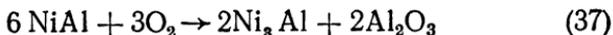
Таблица 14.10

Жаропрочные никелевые сплавы, используемые для изготовления компонентов газотурбинных установок (эксплуатируемых при температуре  $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Марка сплава	Области применения	Скорость коррозии, $\text{мм}\cdot\text{год}^{-1}$ (температура, $^{\circ}\text{C}$ )
ХН78Т (ЭИ435)	Камеры сгорания, направляющие лопатки	0,002 (950)
ХН60В (ВЖ-98)	Камеры сгорания	0,009 (950)
ХН62МВКЮ (ЭИ867)	Лопатки и диски	0,0013 (950)
ХН65МВТЮ (ЭИ893)	Лопатки и крепежные детали	0,0059 (950) 0,5546 (800)
ХН65МВТЮЛ (ЭИ893Л)	Лопатки	0,0032 (950) 0,5935 (750)
ХН75ВМФЮ (ЭИ827)	»	0,0009 (950)
ХН60МЮВТ (ЭИ539)	»	0,008 (950)
ЖС6К	Лопатки и роторы	0,0608 (950) 0,6057 (865)

защитных покрытий. Главные требования к покрытиям [5]: покрытие должно обеспечивать защиту сплава от воздействия активной газовой среды; оно должно быть стабильным, т. е. скорость его диффузионного взаимодействия с основой должна быть мала; покрытие должно быть достаточно пластичным и прочным и сопротивляться термическим и механическим ударам; покрытие должно быть эрозионно-стойким, так как в газоздушном тракте ГТД возможно присутствие твердых частиц; технология нанесения покрытия должна обеспечивать воспроизведение толщины и состава при небольших отклонениях режимов нанесения от номинальных; затраты на нанесение покрытия и его контроль должны компенсироваться за счет улучшения рабочих характеристик ГТД и срока службы его компонентов.

Алюминидные покрытия — наиболее распространены для защиты лопаток ГТД. Их действие основано на образовании защитной пленки  $Al_2O_3$ , обладающей относительно высокой стойкостью в среде хлоридов (но не сульфатов). Покрытия получают в основном порошковым газофазным методом в смесях, содержащих  $Al$ ,  $Al_2O_3$  и  $NH_4Cl$  (активатор). В качестве источника  $Al$  используют также порошок ферроалюминия с содержанием  $Al \sim 50\%$ , а также алюминиды железа и титаналюминиевую лигатуру (35%  $Al$ ). Температура алитирования 900...1000 °С. Фазовый состав покрытия —  $NiAl$  или смесь  $NiAl + Ni_3Al$ . При низкотемпературном алитировании в активных по алюминию средах возможно образование фазы  $NiAl_3$ . Срок службы покрытия определен временем сохранения достаточно высокой концентрации алюминия в покрытии, уменьшающейся при окислении:



и диффузии  $Al$  в сплав



При  $T < 1100$  °С основной будет реакция (38), а при  $T \gg 1100$  °С — реакция (37). Покрытие тем лучше выдерживает термические и механические удары, чем меньше концентрация  $Al$ . Поэтому для обеспечения высокой жаростойкости и пластичности покрытия необходимо легирование фазы  $NiAl$ . Торможение процесса (38) может быть

достигнуто с помощью барьерных слоев. При повышении  $p_{O_2}$  скорость распада NiAl по реакции (37) возрастает. Покрытие из NiAl толщиной 50 мкм при 1150 °С распадается на 50 % за 6 ч в среде воздуха и за 16 ч при  $p_{O_2} = 0,4$  Па [6].

Введение хрома в алюминидное покрытие (хромалюминидное покрытие) повышает его жаростойкость, а также приводит к торможению реакции (38) примерно на порядок. Кроме того, Cr—Al покрытия обладают повышенной стойкостью в серусодержащих и, в меньшей степени, в ванадийсодержащих средах. Покрытия наносят совместным или последовательным диффузионным насыщением хромом и алюминием в порошковых средах или шликерным методом [14]. Компоненты насыщающих сред — Cr, Al, Cr—Al лигатура, Ni<sub>3</sub>Al и другие хром- и алюминийсодержащие вещества.

Барьерное действие хромсодержащего подслоя приводит к тому, что даже после 5000 ч испытания при 1000 °С покрытие толщиной 80 мкм не растворяется в основе. Cr—Al покрытия обладают более высокой усталостной прочностью, чем алюминидные. Покрытия используют для защиты лопаток авиационных ГТД [5]. Cr—Al покрытия служат основой многокомпонентных покрытий, в которых сочетаются высокая термостойкость, жаростойкость и устойчивость к механическим нагрузкам. Примером может служить покрытие, получаемое алитированием шликерного слоя толщиной 80 ... 100 мкм, содержащего Co, Ni и Cr. Преимущество такой технологии — отсутствие в покрытии компонентов никелевых сплавов (Ti, Mo, W, Nb, V), ухудшающих стойкость сплавов и покрытий, особенно при их эксплуатации в морских ГТД. Покрытие весьма устойчиво к воздействию сульфатно-хлоридных сред при 950 ... 1000 °С, ударных нагрузок, а также к сульфидной коррозии.

Добавки Y улучшают сцепление окалины, образующейся на поверхности Cr—Al покрытий. Концентрация Y  $\ll 0,5$  %. Покрытия Cr—Al—Y при испытании на жаростойкость (1100 °С, 2000 ч) оказываются более стабильными, чем Cr—Al. Широкое распространение, особенно за рубежом, получили Me—Cr—Al—Y покрытия, наносимые электронно-лучевым напылением (Me—Fe, Co или

Ni). Основная фаза покрытия — твердый раствор на основе хрома. Роль элементов Me — стабилизация фазы NiAl.

#### 14.6. Защита от высокотемпературной коррозии тугоплавких металлов

Роль тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo, W) и их сплавов в технике высоких температур постоянно возрастает. Их жаростойкость, как показано выше, невысока и в значительной мере ограничивает возможности их использования. Основной метод защиты — нанесение покрытий.

**Металлопокрытие** не нашли широкого применения для защиты тугоплавких металлов. Основная причина — высокая скорость диффузионного взаимодействия с основой при  $T > 1200^\circ \text{C}$ . Относительно низкая скорость окисления NbAl<sub>3</sub> и TaAl<sub>3</sub> (0,2 и 0,7 г·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup> при 1260 °С соответственно) дает возможность использовать алитирование для кратковременной защиты ниобия и тантала (табл. 14.11). Разрушение покрытий носит локальный характер. Стойкость алюминидного покрытия на Nb возрастает при предварительном титанировании. Низкая надежность ограничивает использование алюминидных покрытий на Mo и W. Их стойкость возрастает при введении добавок Ni, Cr, Mg, Co, Ti, Si и Fe (табл. 14.12). Защитные свойства алюминидных покрытий повышают введением Sn, увеличивающего их пластичность. Покрытие Sn—Al на Nb и Ta можно наносить из расплава. При этом образуется слой алюминидов Nb(Ta)Al<sub>3</sub>, поверх которого кристаллизуется слой Sn—Al, содержащий 3 ... 10 % Al. Вблизи температуры плавления эвтектики SnO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1620 °С) срок защитного действия покрытий возрастает (табл. 14.13). Введение в Sn—Al расплав молибдена улучшает качество покрытий. Sn—Al—Mo покрытия применяют для защиты ведущих кромок, тепловых экранов и других частей весьма теплонапряженных аппаратов.

Покрытия на основе Ni, Cr и их сплавов слабо защищают тугоплавкие металлы от окисления. Основные причины — хрупкость покрытий, интенсивное диффузионное взаимодействие с основой. Поэтому они могут быть использованы

Таблица 14.11

## Стойкость алюминидных покрытий [4]

Основа	Метод нанесения	Температура, °С	Срок службы, ч	Примечание
Nb	Напыление взрывом	950	22	Толщина 110 мкм
Nb	Из Al расплава	1400 1200	300 40	Покрытие типа «Силкор»
Nb, сплав ВН1	Порошковое алитирование	1700	10	—
Ta	Из Al расплава	1200	1	—
Ta	Порошковое алитирование	1200 ... 1500	3,5 ... 7,5	Толщина покрытия 50 ... 100 мкм
Mo	То же	1050 1300	10 2,5	—
Mo, сплав ВМ1	Из Al расплава	850	60	—
W	То же	1900	2,5	—

лишь при относительно низких температурах (табл. 14.14). Легирование титаном повышает пластичность и, следовательно, эффект защитного действия хромового покрытия на ниобии. Покрытия Cr—Ni на молибден наносят в виде нескольких чередующихся слоев Cr и Ni. Эти покрытия находят также ограниченное применение для защиты W при  $T < 1200$  °С.

Покрытия и плакировки из платины и Pt—Rh сплавов дают кратковременную защиту тугоплавких металлов до 1650 °С (Pt, Pt—Rh), а иридиевые покрытия до 2000 ... 2200 °С. Подслой из  $Al_2O_3$  тормозит диффузионное взаимодействие покрытия с основой. Масштабы использования покрытий этого типа ограничены их высокой стоимостью.

**Силицидные покрытия** — основной тип жаростойких покрытий на тугоплавких металлах. Их получают диффузионным силицированием в кремнийсодержащих средах, электролизом расплавов, напылением. При этом обычно

Таблица 14.12

## Стойкость легированных алюминидных покрытий [4]

Основа	Покрытие	Метод нанесения	Температура, °C	Срок службы, ч
Nb	Al—5Cr—5Ti	Пропитка пористой заготовки из расплава	1430	10
Nb	Al—10Cr—3Si—5Ti		1370	1000
FS-82	Al—10Cr—2Si (LB-2)	Шликерный метод	1370	2,5
Nb, Ta			1480	1 ... 2
	Sn—Al—Mo	Порошковый или шликерный методы	1200 ... 1380	230
Mo, W	Sn—Al—Mo *		1600	>75
		—	1540	30
Mo	Cr—Ni—Al	Электролиз растворов или расплавов	1090	400
			1100	800

\* Толщина покрытия 300 мкм.

Толщина 14.13

## Стойкость покрытий Sn—Al толщиной 100 мкм [4]

Основа	Температура, °C	Срок службы, ч
Ta	1480	4,2
	1540	29
	1650	>10
	1850	2
Ta—10W	1760	3
	1930	~5 мин
	1370	20
Ta—30Nb—7,5V	1500	9
	1700	2
	1090	4 ... 8
Ta—10Hf—5W	1370	1 ... 4
	730 ... 1370	>2,5 *
FS-82		8 **
W	1370	
	1900	1

\* Покрытие наносят из порошковых смесей, толщина покрытий 70 мкм.  
\*\* Покрытие наносят из суспензии с последующим отжигом.

Таблица 14.14

Защитные свойства покрытий на основе никеля и хрома [4]

Основа	Покры- тие	Метод нанесения	Тем- пера- тура, °С	Срок службы, ч	Примечание
Nb	Cr	Порошковое хромирование	980	320	
Mo	Cr	То же	1200	100	
Mo	Ni	Электролити- ческое осаж- дение и от- жиг	980 ... 1095	100	
Mo	Cr—Ni	То же	1100 1200	400 ... 920 50	Толщина слоя Cr—100 мкм, Ni—170 мкм, изотермиче- ские испыта- ния
Mo	Cr—Ni+ +нихром	Электролити- ческое осаж- дение и на- пыление	1100	10 ... 15	Толщина слоя Ni—Cr— 75 мкм, нихро- ма—150 мкм, циклические испытания
Mo	Cr—Ni— Al	Слой Al (50 ... 75 мкм) наносит элект- ролизом криолитового расплава на подслой Cr—Ni, тол- щиной 200 мкм	1100	400 ... 500	
Mo— 0,5Ti	Сплавы Ni	Плакирование	1100	70 ... 100  10 ... 15	Изотермиче- ские испыта- ния  Циклические испытания

образуются фазы  $\text{MeSi}_2$ . Их защитное действие объясняется образованием при окислении пленки  $\text{SiO}_2$ . Высокой жаростойкостью обладают силициды  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$  (табл. 14.15), так как концентрация оксидов соответствующих металлов в образующейся на них пленке невелика. Повышение защитных свойств силицидных покрытий может быть достигнуто их легированием, нанесением барьерных слоев, тормозящих диффузию кремния в металл-основу.

Для защиты ниобия и тантала, как правило, используют многокомпонентные силицидные покрытия (табл. 14.16) диффузионного типа, в которых концентрация основного металла невелика. В покрытии  $\text{Cr—Ti—Si}$  роль барьера для диффузии ниобия из основы выполняет слой фазы  $\text{NbCr}_2$ . Покрытия, содержащие  $\text{V}$  и  $\text{Mn}$ , обладают самозалечивающими свойствами. Покрытия, получаемые шликерным методом, используют для защиты тепловых экранов, панелей и т. д. Иногда при термообработке шликерного слоя проводят его оплавление.

Боросилицидные покрытия, легированные хромом и получаемые этим методом, эффективно защищают поверхности камер ЖРД малой тяги из ниобиевого сплава ВН-2АЭ [3].

Эффективны покрытия на основе  $\text{MoSi}_2$  для защиты ниобия и тантала (табл. 14.17).

Боридные подслои тормозят диффузию кремния из покрытия в тугоплавкий металл. Такие покрытия получают последовательными операциями борирования и силицирования. Срок службы таких покрытий на молибдене при 1300 и 1500 °С равен соответственно 3000 и 1000 ч, а на вольфраме при 1730 и 1850 °С — 35 ... 40 и 15 ... 20 ч соответственно [14].

Повышение защитных свойств силицидных покрытий на молибдене и вольфраме тоже достигают легированием их металлами IV-а группы. Эффективность такого легирования повышается при одновременном введении в покрытие бора. В частности, покрытия  $\text{Ti—Zr—B—Si}$  надежно защищают  $\text{W}$  на воздухе при 1815 °С в течение 30 ч. Еще одно направление повышения стойкости силицидных покрытий на молибдене и вольфраме — нанесение поверх силицидного слоя оксидных слоев или тугоплавких эмалей (табл. 14.18).

Таблица 14.15

Защитные свойства силицидных покрытий [4]

Основа	Толщина покрытия, мкм	Температура, °С	Срок службы, ч
Mo	100 ... 150	1000	4500
		1200	500
		1450 ... 1700	50 ... 20
W	20 ... 30 40 60 ... 110 110 ... 150 40 ... 100	1100	130
		1815	10
		1300	50
		1700	12
		1980	0,2
Nb	60 ... 85	1200	8 ... 10
		1400	15 ... 20
Ta	80	1200	100
		1480	2,5

Таблица 14.16

Защитные свойства многокомпонентных силицидных покрытий на ниобии и тантале [14]

Основа	Покрывтие	Метод нанесения	Толщина покрытия, мкм	Температура, °С	Срок службы, ч
Nb	Cr—Al—Si	Газофазный	25	1100	100
Nb, Ta	Cr—Ti—Si	Парофазный порошковый	75	1370	200
Nb, Ta	B—Si	Газофазный порошковый	50 ... 70	1090 ... 1480	30 ... 50
Nb	Cr—B—Si	То же	50	1425	10 ... 12
Nb, Ta	Cr—Al—Si	»	70	1300	150 ... 200
Nb, Ta	V—Mn—Si	»	50	1650	0,5 ... 4
Nb	Ti—Si	»	40 ... 80	1100	5000
Nb	Fe—Cr—Si	Шликерный	90	1370	100

Таблица 14.17

## Защитные свойства покрытий, содержащих силициды молибдена и вольфрама

Основа	Покрытие	Метод нанесения	Температура, °С	Срок службы, ч
Ta	MoSi <sub>2</sub> —VSi <sub>2</sub>	Электрофорез + отжиг	1300	600
Nb	MoSi <sub>2</sub>	Силицирование молибденового подслоя	1260	40
Nb	40Mo—40Si—8Cr—2B—10Al	Плазменное напыление	1250	840
Nb, Ta	Mo (W)—Si—Cr—Ti	Плазменное напыление на подслое Cr—Ti	1500	100
Nb, Ta	Mo (W)—Si—Cr—Ti	Газофазное осаждение	1670	1000 циклов нагрева и охлаждения
Ta	MoSi <sub>2</sub>	Плазменное напыление	1300	300
			1400	150 ... 300
			1400	4000
			1500	1000

При температурах выше 1900 °С эффективность защитного действия силицидных покрытий падает. В качестве компонентов жаростойких покрытий в этих условиях могут выступать бориды металлов IV-а группы с добав-

Таблица 14.18

## Защитные свойства силицидсодержащих покрытий на молибдене и вольфраме

Основа	Покрытие	Максимальная температура, °С	Температура, °С	Срок службы, ч
Mo	MoSi <sub>2</sub> —Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1750	1200	700
Mo	MoSi <sub>2</sub> —HfO <sub>2</sub>	2000	1800	3
Mo	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> —алюмоборосиликатная эмаль	1700	1700	100
Mo, W	MoSi <sub>2</sub> —WSi <sub>2</sub> алюмокальцийсиликатная эмаль	1900	1800	160
W	WSi <sub>2</sub> — эмаль	1820	1400	500
W	WSi <sub>2</sub> —ZrO <sub>2</sub>	2000	1815	10
W	WSi <sub>2</sub> —HfO <sub>2</sub>	2500	2500	0,5
W	WSi <sub>2</sub> —ZrSiO <sub>4</sub>	2000	1980	3,25

Таблица 14.19

## Защитные свойства оксидных плазменных покрытий

Основа	Покрытие Толщина 750 мкм	Температура, °С	Срок службы, мин
W	MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	60
W	ThO <sub>2</sub>	2200	20
W	HfO <sub>2</sub>	2200	10
W	ZrO <sub>2</sub>	2200	5
Ta	HfO <sub>2</sub>	2240 *	—
W	84,5HfO <sub>2</sub> —10,5ZrO <sub>2</sub> —5CaO	3000	3

\* Предельная рабочая температура.

ками BN, а также оксиды циркония, гафния, тория, магния и алюминия. Эти покрытия наносят, как правило, напылением. Их жаростойкость приведена в табл. 14.19. Наиболее широко оксидные покрытия используют для защиты сопел ЖРД и деталей весьма теплонапряженных аппаратов [14]. Большой термостойкостью, чем оксидные, обладают металл-оксидные и металл-боридные покрытия, состоящие из 10 ... 15 % молибдена (вольфрама) и оксида (ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>).

Композиция (Pt—Rh)—ZrB<sub>2</sub> позволяет повысить температуру кратковременного использования вольфрама в окислительных средах до 2860 °С. Защитное действие керметных покрытий ограничивается десятками минут при  $T \triangleright 2000$  °С.

## Список литературы

1. Антикайн П. А. Коррозия металла парогенератора. М.: Энергия, 1977. 112 с.
2. Аппен А. А. Температууроустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1976. 296 с.
3. Борисенко А. И., Вященко К. А. Повышение антикоррозионных свойств защитных покрытий. Л.: Наука, 1983. 40 с.
4. Бялбжеский А. В., Цирлин М. С., Красилов Б. И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. М.: Атомиздат, 1977. 224 с.
5. Коломыцев П. Т. Газовая коррозия и прочность никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1984. 216 с.
6. Коломыцев П. Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Металлургия, 1979. 272 с.

7. **Коррозионно-стойкие** конструкционные материалы для энергетического машиностроения. Труды ЦНИИТМАШ/Под ред. А. В. Рябченкова. М., 1978. 115 с.

8. **Куликов И. С., Ростовцев С. Т., Григорьев Э. Н.** Физико-химические основы процессов восстановления окислов. М.: Наука, 1978. 136 с.

9. **Никитин В. И.** Расчет жаростойкости металлов. М.: Metallургия, 1976. 208 с.

10. **Пашинкин А. С., Спивак М. М., Малкова А. С.** Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. М.: Metallургия, 1984. 160 с.

11. **Самсонов Г. В., Эпик А. П.** Тугоплавкие покрытия. М.: Metallургия, 1973. 400 с.

12. **Самсонов Г. В.** Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Metallургия, 1978. 472 с.

13. **Химушин Ф. Ф.** Жаропрочные стали и сплавы. М.: Metallургия, 1969. 752 с.

14. **Цирлин М. С., Красовский А. И.** Высокотемпературные защитные покрытия. М.: Госинти, 1979. 27 с.

## Глава 15

# **Защита от наводороживания при коррозии и нанесении металлопокрытий**

### **15.1. Определение. Механизм. Особенности процесса**

Наводороживанием металла называют процесс абсорбции им водорода из жидкой или газовой водородсодержащей среды, а также результат этого процесса. Наводороживание характеризуется более высокой диффузионной подвижностью водорода и резким отрицательным влиянием абсорбированного водорода на механические свойства металла.

Абсорбция водорода, электрохимически выделяющегося на поверхности металла из растворов электролитов, происходит при коррозии с водородной деполяризацией, катодной защите от коррозии (если достигается потенциал выделения водорода), катодном обезжиривании, кислотном травлении и электроосаждении металлопокрытий [1].

Механизм выделения водорода на металле следующий. Наводороживание металла при электрохимических процессах происходит путем диффузии в глубь металла атомов водорода, появляющихся на его поверхности в результате разряда ионов  $H_3O^+$  (в кислых растворах элек-

7. **Коррозионно-стойкие** конструкционные материалы для энергетического машиностроения. Труды ЦНИИТМАШ/Под ред. А. В. Рябченкова. М., 1978. 115 с.

8. **Куликов И. С., Ростовцев С. Т., Григорьев Э. Н.** Физико-химические основы процессов восстановления окислов. М.: Наука, 1978. 136 с.

9. **Никитин В. И.** Расчет жаростойкости металлов. М.: Metallургия, 1976. 208 с.

10. **Пашинкин А. С., Спивак М. М., Малкова А. С.** Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. М.: Metallургия, 1984. 160 с.

11. **Самсонов Г. В., Эпик А. П.** Тугоплавкие покрытия. М.: Metallургия, 1973. 400 с.

12. **Самсонов Г. В.** Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Metallургия, 1978. 472 с.

13. **Химушин Ф. Ф.** Жаропрочные стали и сплавы. М.: Metallургия, 1969. 752 с.

14. **Цирлин М. С., Красовский А. И.** Высокотемпературные защитные покрытия. М.: Госинтн, 1979. 27 с.

## Глава 15

### **Защита от наводороживания при коррозии и нанесении металлопокрытий**

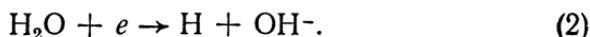
#### **15.1. Определение. Механизм. Особенности процесса**

Наводороживанием металла называют процесс абсорбции им водорода из жидкой или газовой водородсодержащей среды, а также результат этого процесса. Наводороживание характеризуется более высокой диффузионной подвижностью водорода и резким отрицательным влиянием абсорбированного водорода на механические свойства металла.

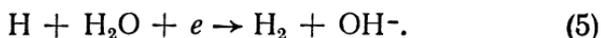
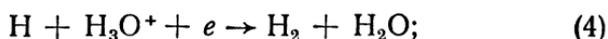
Абсорбция водорода, электрохимически выделяющегося на поверхности металла из растворов электролитов, происходит при коррозии с водородной деполяризацией, катодной защите от коррозии (если достигается потенциал выделения водорода), катодном обезжиривании, кислотном травлении и электроосаждении металлопокрытий [1].

Механизм выделения водорода на металле следующий. Наводороживание металла при электрохимических процессах происходит путем диффузии в глубь металла атомов водорода, появляющихся на его поверхности в результате разряда ионов  $H_3O^+$  (в кислых растворах элек-

тролитов) или молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (в нейтральных, щелочных и кислых растворах) при больших плотностях катодного тока



Небольшая часть атомов проникает в поверхностные слои металла катода, но основная масса их молизуется на его поверхности по одному из следующих вариантов:



Скорость общего процесса выделения водорода зависит от соотношения скоростей частных реакций (1) ... (5). Водород в молекулярной форме не способен проникать в металл катода, он удаляется с его поверхности, диффундируя в раствор электролита и в виде газовых пузырьков. На некоторых металлах, например на никеле, пузырьки водорода, в отсутствие специально введенных смачивающих катод добавок ПАВ, удерживаются на поверхности металла и могут застраиваться в кристаллизующийся электроосадок, что ведет к питтингообразованию.

Возможно торможение отдельных стадий процессов (1) ... (5). На каталитически активных электродах (Pt, Pd) процессы (1), (3), (4) протекают без существенного торможения.

Разряд  $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{H}_2\text{O}$  может происходить на местах, уже занятых атомами H. В этом случае вслед за стадией (1) или (2) следует электрохимическая десорбция (4) или (5), причем она может протекать медленнее или быстрее первой стадии.

Железо высокой чистоты в растворах чистых кислот может катализировать (3) подобно платине при малых значениях  $D_{\text{H}}$ . На железе, меди, золоте, молибдене, палладии и родии в кислых растворах скорость выделения водорода определяется стадией электрохимической десорбции (4), а в щелочных растворах — реакцией разряда (2). Но уже незначительные загрязнения изменяют характер процесса [13].

Скорости двух стадийных процессов могут быть близкими, что приводит к смене одного механизма разряда другим при незначительном изменении условий. При коррозии стали, травлении в кислотах и при электрохимическом осаждении металлопокрытий выделение водорода на гранях с разными кристаллографическими индексами возможно по различным механизмам.

Стимуляторы наводороживания — вещества, которые в коррозионной среде увеличивают скорость наводороживания металла. Сильными стимуляторами наводороживания являются:  $As_2O_3$ ,  $SeO_2$ ,  $TeO_2$  (или соответствующие анионы),  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $SbCl_3$ . В меньшей степени такое действие проявляют:  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ge^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ .

Стимулируют наводороживание коллоидно диспергированные фосфор и сера, анионы же фосфорной и серной кислот такого эффекта не вызывают.

Стимуляторы наводороживания могут попадать в коррозионную среду и травильные растворы кислот либо из окружающей среды (сероводород из промышленной атмосферы или образовавшийся при разложении растительных и животных остатков), либо из окалина или из растворяющихся поверхностных слоев металла, загрязненного примесями (наиболее употребляемые сорта стали), либо в результате разложения травильных присадок (тиомочевина в кислой среде восстанавливается до  $H_2S$ ). Значительной наводороживающей способностью обладают цианистые электролиты, что объясняется стимулирующим действием адсорбирующихся на металле катода ионов  $CN^-$ . Адсорбция ионов  $CN^-$  приводит к резкому уменьшению активных участков поверхности железа, доступных для адсорбции атомов водорода. В результате этого энергия активации процесса возрастает, и скорость наводороживания увеличивается. Наводороживание стальных катодов возрастает с увеличением поверхностной концентрации  $CN^-$ .

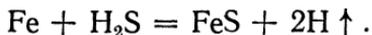
Стимулирующее действие наводороживания стали связано с осаждением тонких пленок металлов  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Bi$  на катоде и элементов  $As$ ,  $Se$ ,  $Te$ ,  $S$  и  $P$ , что изменяет кинетику выделения водорода и приводит к возрастанию количества адсорбированных атомов. Фосфин  $PH_3$ , или вещества, его образующие в околочатодном простран-

ве (например,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ), увеличивают наводороживание.

Наводороживание зависит от pH раствора (как в объеме, так и непосредственно в прикатодном слое), для As, Se, Te и S оно сильно уменьшается при увеличении pH. Из трех наиболее распространенных минеральных кислот — серной, соляной и азотной — наибольшее наводороживание наблюдается в серной. В соляной кислоте происходит блокирование «диффузионных» участков катода специфически адсорбирующимися анионами  $\text{Cl}^-$ . В азотной кислоте даже при добавлении стимулятора наводороживания  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  происходит катодное восстановление  $\text{HNO}_3$  до  $\text{HNO}_2$ . Поэтому наводороживание в  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  снижается.

При коррозии в серной, соляной и фосфорной кислотах мягкая сталь адсорбирует значительное количество водорода. Хотя скорости растворения стали в первых трех кислотах значительно различаются, отношение фактически абсорбированного количества водорода к максимально возможному при данных потерях массы стали оказалось почти одинаковым при различных концентрациях кислот. Увеличение температуры и концентрации кислот (кроме азотной) приводит к росту наводороживания.

Наводороживание в щелочных средах может обуславливать охрупчивание арматуры железобетона, приготовленного из глиноземистого цемента, который из-за недостатка в нем  $\text{CaO}$  образует цементный камень со слабощелочной ( $\text{pH} \approx 9$ ) реакцией среды. При значительном содержании в цементе  $\text{CaS}$  может образовываться  $\text{H}_2\text{S}$ , ускоряющий наводороживание арматуры железобетона. Предположительно арматура взаимодействует с  $\text{H}_2\text{S}$ , образуя водород:



Наводороживание арматуры в бетоне усиливается с уменьшением pH и при контакте стали с оцинкованными складными деталями в результате образования коррозионных макропар, в которых стальная арматура служит катодом.

Так называемая «щелочная хрупкость» котельных труб представляет собой особый случай наводороживания стали в воде с высокими параметрами ( $\text{pH} \approx 10 \dots 12$ ), по-

скольку источник водорода здесь — реакция электрохимической коррозии железа (скорость выделения водорода при этом может достигать  $7,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>·ч)) и химическое взаимодействие его с водяным паром



(начиная с температуры 493 К заметно диссоциирует H<sub>2</sub> на диффузионно-способные атомы H) [11].

Наводороживание стального оборудования и трубопроводов в сероводородсодержащих средах при газо- и нефтедобыче и переработке причиняет наибольший экономический ущерб. Статическая водородная усталость стали наблюдается в водных растворах H<sub>2</sub>S только при pH < 10, однако расслоение стали вследствие образования водородных пузырей в ее приповерхностных слоях может происходить и при pH=11 . . 13. Диффузия водорода через углеродистые стали, корродирующие в водном растворе, содержащем H<sub>2</sub>S, имеет место при pH=1,5 ... 11,5, причем при pH=1,5 вследствие ухудшения растворимости сульфидной пленки на стали ее коррозия и поток водорода падают.

При электроосаждении металлов наводороживание стальной основы — катода сильно изменяется при переходе от одного электролита к другому. Наибольшее наводороживание происходит в цианистых электролитах кадмирования, цинкования и меднения. Велико наводороживание в сульфатных электролитах для осаждения Cd, Zn, Cu и Ni, а также в растворах хромовой кислоты, используемых для износостойких и защитно-декоративных покрытий.

Наводороживание стали (0,022 C) при травлении в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> существенно увеличивается при повышении температуры. Наводороживание высокопрочных сталей уменьшается как при увеличении температуры до 353 К, так и при ее уменьшении до 313 К [6]. Очевидно, существует область температур максимального охрупчивания сталей, положение которой изменяется с изменением их состава и структурного состояния. При T < 373 К наблюдалось в основном транскристаллитное растрескивание по ферритной фазе, а в растворах с большей температурой — межкристаллитное, а также транскристаллитное по γ-фазе [12].

Трубная сталь в буровой промывочной жидкости на глинистой основе, насыщавшейся  $H_2S$  путем продувки, охрупчивается в интервале 293 ... 333 К, а при больших температурах (до 363 К) охрупчивания не обнаружено.

Стойкость стали к растрескиванию в насыщенном сероводородом 20 %-ном растворе поваренной соли при 261 К возрастает в 10 раз по сравнению с 291 К, что, возможно, объясняется изменением структуры воды и кинетики выделения водорода. Установлено увеличение наводороживания при катодной поляризации полированной стали по сравнению с грубо шлифованной. Стальной катод наводороживается легче, если поверхность его полирована анодно, а не механически; протравлена в  $HNO_3$ , но не в  $H_2SO_4$  или  $HCl$ .

Загрязнение поверхности металла катода другими элементами (олово, фосфор, сера и т. п.) может усиливать наводороживание.

На наводороживание влияет относительно тонкий поверхностный слой, имеющий специфическое напряженно-деформированное состояние. Он появляется в результате механической или термической обработки металла и значительно отличается от глубинных слоев и по своей микроструктуре. Накопление дислокаций и формирование растягивающих внутренних напряжений благоприятствует возникновению субмикро- и микроколлекторов, заполняющихся молекулами водорода, диффундирующим через тонкий поверхностный слой стали.

Отжиг железа в вакууме уменьшает его способность абсорбировать водород.

Внешне приложенные растягивающие нагрузки увеличивают количество абсорбированного сталью водорода, выделяющегося на катодах локальных коррозионных элементов или на всей поверхности стального катода.

Например, растяжение образцов из трубной стали увеличивает их наводороживание при коррозии в сероводородсодержащей среде, а сжатие — уменьшает

Максимальное наводороживание приходится на слой около 40 мкм толщиной, и приложение внешних растягивающих напряжений к поляризуемой стали не только увеличивает количество водорода в ней, но и смещает максимум водородсодержания в глубь металла.

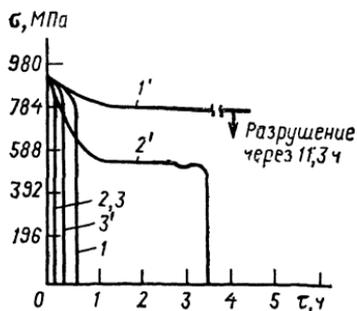


Рис. 15.1. Статическая водородная усталость стали 45 (нагружение на  $0,75\sigma_{\text{пр}}$ ), подвергнутой: 1 — цинкованию ( $D_{\text{H}} = 1 \text{ А/дм}^2$ , 45 мин в хлористоаммониевом электролите); 2 — кадмированию (тот же режим) в сульфатоаммониевом электролите и 3 — хромированию ( $D_{\text{H}} = 25 \text{ А/дм}^2$ , 20 мин, 310 К) в стандартном электролите, 1', 2', 3' — отпуск 2 ч при 373 К после нанесения соответствующего покрытия

На рис. 15.1 приведены кривые падения напряжения при развитии водородной трещины в полукольцевых образцах из стали 45, нагруженных на  $0,75 \sigma_{\text{пр}}$  после цинкования и кадмирования в аммонийных электролитах или хромирования в стандартном растворе. Метод позволяет выявить даже небольшие различия в наводороживающей способности этих электролитов.

Дефекты внутренней структуры металла имеют существенное значение при распределении водорода в его массе.

Для наводороживания катодным водородом характерно крайне неравномерное распределение водорода по глубине [2]. Накопление дислокаций в поверхностном слое металла и внутренних напряжений в нем, возникающее при прокатке листа, волочении проволоки, штамповке, точении, фрезеровании, шлифовании и других видах обработки металлов, благоприятствует формированию субмикро- и микроколлекторов в металле. При диффузии водорода через поверхностный слой металла он молизуется при выходе на внутренние поверхности таких коллекторов. При 500 К скорость обратного процесса (диссоциации)  $\text{H}_2$  на  $\text{H}$  ничтожна. В результате давление  $\text{H}_2$  в коллекторах может достигать громадных значений, ограничиваемых лишь прочностными характеристиками металла. Коллекторы  $\text{H}_2$ , расположенные непосредственно под поверхностью металла, раскрываются на его поверхность.

Для трубных сталей X-60, X-52 и X-45 установлено [4], что водородное растрескивание инициируется в местах расположения сульфидных ( $\text{MnS}$ ) включений вытянутой формы, силикатных включений и крупных выделений карбонитридов ниобия.

Кроме коллекторов, заполненных молекулярным водородом, атомарный, т. е. диффузионно-подвижный водород попадает в ловушки внутренней структуры металла (вакансии, дислокации, области объемного растяжения кристаллической решетки), обусловленные полями внутренних локальных микронапряжений.

Особо велики поля механических напряжений в поверхностных слоях металла, деформированных при его механической обработке, что вызывает резкое увеличение абсорбции водорода этими слоями. Как указано выше, наличие коллекторов водорода в этих слоях стали уменьшает диффузию водорода в глубь металла. В результате возникает сугубо неравномерное распределение водорода по глубине стали, характеризующееся максимумом водородсодержания, приходящимся на относительно тонкий ее поверхностный слой. Его толщина зависит от структуры, состава, пластичности, прочности стали и скорости поступления водорода с границы раздела «металл—раствор электролита». При кислотной коррозии стали и отсутствия в коррозионной среде (или стали) стимуляторов наводороживания максимум водородсодержания выражен слабо. Наоборот, в условиях электроосаждения (Cd, Zn, Cu, Ni, Cr), катодной защиты от коррозии большими плотностями тока и катодном травлении стали в кислотах на поверхности металла появляется большее число Н, возникает сильный поток диффузии водорода в глубь металла, что приводит к быстрому заполнению коллекторов водорода в поверхностном слое.

При кадмировании стали У8А в сульфатном электролите эмульгатор ОП-10 может выполнять функцию ингибитора наводороживания, увеличение его концентрации приводит к уменьшению высоты и ширины зоны повышенного водородсодержания.

Накопление повреждений структуры стали в основном в поверхностном слое и аномально высокое насыщение его водородом приводит к сильному ухудшению таких механических характеристик металла, как выносливость при циклическом деформировании. Было показано, что основная причина ухудшения усталостных характеристик высокопрочных пружинных сталей 65Г и У8А в результате никелирования — их наводороживание с формированием поверхностного водородонасыщенного слоя. Сле-

дует отметить, что знакопеременное деформирование наводороженного металла приводит к некоторому перераспределению водорода по глубине металла, толщина водородонасыщенного слоя увеличивается, максимум водородсодержания сглаживается. Одновременно происходит движение водорода по поверхностному слою.

Механизм охрупчивания сталей водородом выявляется при учете особенностей растворения и диффузии водорода в железе: проникновение абсорбированного водорода в дефекты кристаллической решетки, адсорбция водорода на внутренних поверхностях металла, давление газового водорода в коллекторах, ослабление силы связи между атомами железа в его решетке.

Наиболее общая, строгая и последовательная модель водородного охрупчивания была создана Б. А. Колачевым, придающем большое значение переносу атомов H движущимися дислокациями, вследствие чего на границах зерен, межфазных границах и у других препятствий, где скапливаются дислокации, концентрация водорода становится достаточной для резкого ускорения разрушения металла.

## **15.2. Защита от наводороживания легированием стали**

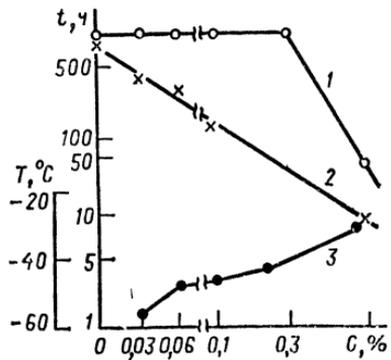
Введение в высоколегированные хромистые стали добавок Nb (0,03 ... 0,4 %), Al (0,03 ... 0,06) и N (0,01 ... 0,02) позволяет повысить стойкость к наводороживанию, при этом увеличивается ударная вязкость и снижается порог хладоломкости стали. Модифицированные стали рекомендуют для использования в газовых скважинах с H<sub>2</sub>S [3].

Нормализованные или закаленные и отпущенные при 823 К стали, содержащие углерод  $c_C < 0,25$  %, не склонны к наводороживанию и коррозионному растрескиванию вследствие большой вязкости феррита (рис. 15.2).

Скорость коррозии и склонность к наводороживанию сталей с мартенситной структурой, содержащих  $\leq 0,5$  Si, незначительны. Содержание Si в таких сталях не должно превышать 2 %, так как в этом случае снижается устойчивость к наводороживающему действию среды. Микролегирование стали церием (0,025 %) повышает ее стойкость против растрескивания и расслоения при наводорожи-

Рис. 15.2. Зависимость времени  $t$  до разрушения и порога хладноломкости сталей от содержания углерода:

1 — нормализация, закалка + отпуск (550 °С) 2 — закалка + отпуск (300 °С), 3 — порог хладноломкости



вани. Церий способствует сфероидизации пластинчатых включений. Такие неметаллические включения имеют меньшую общую поверхность и количество абсорбированного металлом водорода уменьшается. Кроме того, молибден способствует развитию трещины от концентратора напряжений — острой части включения. Вблизи включений сферической формы такого явления не происходит.

В установках очистки нефти рекомендуется применять аустенитные стали, стабилизированные Ti или Nb, или ферритные стали взамен аустенитных. После сварки необходимо проводить термообработку для снятия остаточных напряжений в зоне термического влияния.

По имеющимся наблюдениям наименее восприимчивы к водородному охрупчиванию в сероводородсодержащей среде трубы из стали непрерывной разливки, легированной кальцием, с идеально сферическими неметаллическими включениями. Заводская окалина на внутренней поверхности труб тормозит наводороживание стали при ее контакте с морской водой, насыщенной  $H_2S$  (рН 5,2). В сферических резервуарах для хранения пропана, содержащего  $H_2S$  и влагу, рекомендованы нанесение на внутреннюю поверхность стали кадмиевого или лакокрасочного (с алюминиевой пудрой) покрытий и применение сталей типов Cr—Mo, Cr—Mo—V, Cr—V с дробеструйной обработкой поверхности.

Долговечность стальных насосных штанг из стали 20Н2М может быть значительно повышена путем наклепа

поверхности дробеструйной обработкой с последующим нанесением цинкового и алюминиевого покрытий методом металлизации [5] (рис. 15.3).

Взрывотермическая обработка с отпуском в дорекристаллизационной области и межкритическом двухфазном интервале температур целесообразна для сталей 20 и 20Г [10].

### 15.3. Защита ингибиторами наводороживания

Защита стали ингибиторами должна осуществляться в процессах электрохимической обработки, кислотных промывок энергоустановок для удаления накипи и кислотном травлении, при удалении окалина после термообработки или перед нанесением электрохимических покрытий.

В табл. 15.1 показана эффективность ингибиторов коррозии в трех средах (определенная по изменению пластичности при перегибе плоских образцов из стали У8А). Значительную защиту от коррозии и наводороживания в паровой фазе проявляют лишь ингибиторы, полученные на основе пиридиновых оснований: И-1-А, Д1 и Д2, а также состава 1 и 2. Ингибирование наводороживания и защита от коррозии этими ингибиторами в паре над бензином хуже, чем в паре над водным раствором NaCl [7]. Ингибиторы, рекомендованные для защиты нефтепромышленного оборудования: ВНИИ НП-117 и И-4-Д, незначительно повышают усталостные характеристики сталей 40ХН и 20ХГ2Б в буровом растворе (3 % NaCl + + 5 % конденсированной сульфитспиртовой барды + + 0,5 % высших жирных спиртов П-79 в отстое глинистого раствора).

Закачка ингибитора ИКСГ-1 в пласт глубинонасосных скважин КПУ «Азизбековнефть» позволила более чем на порядок увеличить долговечность штанг из стали 20ХН, которые до закалки обрывались очень часто (10 обрывов/год). Ингибиторы наводороживания в сероводородсодержащих двухфазных средах обычно представляют собой азотсодержащие алкилароматические соединения, первичные ( $C_5 \dots C_{16}$ ) и вторичные ( $C_{18} \dots C_{23}$ ) амины, производные пиридина, сложные реакционные смеси, полученные при переработке отходов коксо- и нефтехимических производств.

Таблица 15.1

Эффективность ингибиторов наводороживания и коррозии

Ингибитор	Эффективность защиты, %					
	Среда I		Среда II		Среда III	
	Жидкая фаза	Паровая фаза	Жидкая фаза	Паровая фаза	Жидкая фаза	Паровая фаза
Виско-904	84,8	—	90,9	13,7	—	—
	<u>100,0</u>	—	<u>100,0</u>	<u>—</u>	—	—
Серво-398СК	74,3	—	83,1	—	—	—
	<u>86,4</u>	<u>5,6</u>	<u>90,2</u>	—	—	—
АНПО	85,1	13,2	84,2	12,6	—	—
	<u>89,9</u>	<u>4,3</u>	<u>100,0</u>	<u>9,6</u>	—	—
ИКИПГ	85,0	—	87,4	—	—	—
	<u>88,0</u>	—	<u>90,0</u>	<u>2,8</u>	—	—
ИКБ-2-2	79,3	3,3	80,1	—	—	—
	<u>84,6</u>	<u>2,1</u>	<u>93,9</u>	<u>1,9</u>	—	—
ИФХАН-ГАЗ-1	87,1	—	89,0	3,0	—	—
	<u>96,3</u>	<u>7,5</u>	<u>100,0</u>	<u>4,0</u>	—	—
И-25-Д	84,4	—	87,2	—	—	—
	<u>90,3</u>	—	<u>91,8</u>	—	—	—
И-1-А	86,8	78,8	86,1	45,2	—	—
	<u>91,0</u>	<u>62,1</u>	<u>90,4</u>	<u>31,6</u>	—	—
Д-1	80,6	83,0	72,3	80,4	—	61,8
	<u>86,2</u>	<u>77,0</u>	<u>81,7</u>	<u>85,0</u>	—	<u>70,3</u>
Д-2	83,1	87,9	79,5	65,4	—	55,4
	<u>90,8</u>	<u>87,5</u>	<u>92,2</u>	<u>51,7</u>	—	<u>56,3</u>
Состав-1	85,8	88,2	89,0	84,3	—	76,0
	<u>95,0</u>	<u>90,8</u>	<u>100,0</u>	<u>85,0</u>	—	<u>84,8</u>
Состав-2	89,7	84,1	91,6	82,6	—	72,4
	<u>93,1</u>	<u>86,4</u>	<u>97,2</u>	<u>87,0</u>	—	<u>82,0</u>

Примечания: 1. Прочерк — данные отсутствуют.

2. В числителе указано защитное действие от коррозии, в знаменателе — ингибирование наводороживания.

Таблица 15.2

Время до разрушения при коррозионном растрескивании  
закаленной стали 40X в  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6$  моль/л

Добавка	Время до разрушения, мин, при температуре среды, °С		
	30	60	90
Без добавки	1	0,5	0,3
HCl	2,5	1,5	1
ХОСП-10	481	282	29
КИ-1	133	45	7
КИ-1+HCl	210	202	14
КПИ-1	426	287	4
КПИ-1+HCl	938	883	82
Катапин БПВ	190	67	12
Катапин БПВ+HCl	723	532	36
ХОД-1	>2000	>1400	137

Например, смесь тяжелых пиридиновых оснований из отходов коксохимии (КХО) обладает свойствами ингибиторов коррозии и наводороживания и применяется для защиты оборудования газокompрессорных станций. КХО более эффективна, чем отечественные ХОСП-10, ИКСГ, ВЖС, И-1-А, АНПО и импортные Виско-904 и Серво-398СК.

Некоторые ингибиторы эффективны в серной кислоте. С повышением температуры наводороживание стали при травлении (в 6 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) усиливается, эффективность защиты уменьшается (табл. 15.2). Высокими ингибиторными свойствами при 303 и 333 К обладают ХОД-1, ХОСП-10, КПИ-1 (особенно в присутствии HCl) [9].

При 303 К эффективны БА-6, АГМИБ, при 333 К — катапин К, АГМИБ, при 363 К — АГМИБ, катапин К, КПИ-1.

Введение в  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Cl}^-$ -анионов усиливает эффективность в последовательности: И-1-А < И-1-В < катапин БПВ < КПИ-1, причем есть данные, что добавка  $\text{NH}_4\text{Cl}$  более эффективна, чем HCl. Эффективность действия ингибиторов повышается при травлении напряженной стали, что связано с влиянием напряженно-деформированного состояния поверхности металла на разряд  $\text{H}^+$  и адсорбцию молекул ингибитора. Установлено увеличение эффекта

в 6 моль/л  $H_2SO_4$  ингибиторов КИ-1, ХОСП-10, катапина БПВ и ХОД-1 при приложении растягивающих напряжений к отожженной стали 08кп.

Скорость растворения при кислотном травлении стали, покрытой окалиной, значительно больше, чем стали без окалины. В присутствии ингибиторов коррозии замедляется удаление пористого поверхностного слоя стали (остающегося после растворения окалины), и это приводит к повышенному водородсодержанию стали. При этом водородом насыщается преимущественно дефектный по-

Таблица 15.3

**Влияние ингибиторов на количество абсорбированного сталью водорода и изменение ее механических характеристик при травлении**

Среда	Содержание водорода, % ( $\times 10^6$ )			Временное сопротивление, $\times 10^7$ , Па		
	Без ингибитора	Катапин БПВ	И-1-В	Без ингибитора	Катапин БПВ	И-1-В
20 % $H_2SO_4$	61	84	81	77,8	77,4	76,9
10 % $H_2SO_4$	55	86	83	77,5	77,9	79
20 % HCl	24	60	51	78	77,2	79
10 % HCl	23	45	30	79	78	78,6
10 % $H_2SO_4$ + +10 % HCl	12	32	33	80	80	79
15 % $H_2SO_4$ + +6 % HCl	19	20	13	79	81	79
Среда	Относительное удлинение, %			Относительное сужение, %		
	Без ингибитора	Катапин БПВ	И-1-В	Без ингибитора	Катапин БПВ	И-1-В
20 % $H_2SO_4$	10	14	14	13	22	27
10 % $H_2SO_4$	14	15,5	15,3	19	26	24
20 % HCl	14	16	16	19	26	31
10 % HCl	15	15,8	16	26	26	32
10 % $H_2SO_4$ + +10 % HCl	16	15,7	16	31	31	31
15 % $H_2SO_4$ + +6 % HCl	16,2	16	16	28	31	30

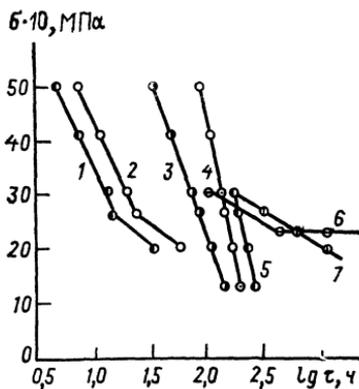


Рис. 15.3. Долговечность  $\tau$  различных нагруженных  $\sigma$  образцов сталей в водоконденсате газовой выработки:

1 — мартенсит, 2 — мартенсит отпущенный, 3 — троостит, 4 — сорбит, 5 — нормализованная, 6 — алюминированная, 7 — азотированная сталь

верхностный слой стали, содержащий много «ловушек» для водорода, в которых он молизуется. Когда этот слой стравливается — суммарное водородсодержание стали

уменьшается. В присутствии ингибиторов коррозии стравливание этого слоя происходит медленно, поэтому анализ обнаруживает большее водородсодержание стали, хотя характеристики ее пластичности в этом случае лучше, чем в отсутствие ингибиторов коррозии (табл. 15.3). Пластичность стали, травленной в  $\text{HCl}$  и в смесях  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ , выше, чем после травления в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Катапин БПВ и И-1-В более эффективны в  $\text{HCl}$  и смеси кислот.

При травлении в смеси серной (15 %) и соляной (4 %) кислот с добавкой 0,13 % И-1-В пластичность стали увеличивается на 20 % по сравнению со значением, получаемым после травления в 20 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с И-1-В.

ФМИ-3 повышает долговечность стали 20 за счет уменьшения наводороживания при малоциклового усталости в 5 ... 6 моль/л  $\text{HCl}$  (или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Лакокрасочные покрытия могут достаточно эффективно защитить сталь от наводороживания в условиях коррозии в сероводородсодержащих средах. Например, покрытие на основе эпоксидной смолы ПЭП-177 (ВТУ Н4-3609—70), нанесенное на сталь 09Г2С, предотвращает ее растрескивание при статическом нагружении на  $1,3\sigma_{0,2}$  в течение 1600 ч (незащищенные образцы разрушались через 8 ... 14 ч). Полимерцементное бетонное покрытие с добавкой терморреактивной смолы, нанесенное на сталь 09Г2С методом торкретирования, предотвращает ее растрескивание в течение 1000 ч [8].

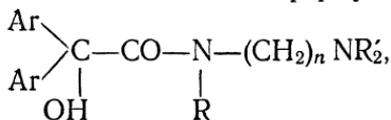
#### 15.4. Ингибирование катодных процессов

В тех случаях, когда необходимо сохранить исходные размеры детали и избежать растравливания поверхности металла, его подвергают катодному травлению вместо химического. При этом опасность наводороживания особенно велика.

Формальдегид — наиболее простой по химическому строению ингибитор наводороживания, понижающий также охрупчивание стали при ее травлении в серной и соляной кислотах. Достаточно эффективны дипропил- и диамилкетоны при малых токах катодной поляризации. Предельные и непредельные карбоновые кислоты, начиная с пропионовой кислоты при 20 ... 50 ммоль/л и  $D_k \sim 1 \text{ А/дм}^2$ , существенно уменьшают наводороживание. Алифатические амины увеличивают эффективность защиты с удлинением алифатической цепи в их молекулах. Третичные амины (триметил-, триэтил- и трибензиламин) также проявляют свойства ингибиторов наводороживания. Трибензиламин почти полностью предотвращает потерю пластичности при скручивании высокопрочной проволоки из стали У9А после ее катодной поляризации в 0,1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии 2,5 мг/л  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  как стимулятора наводороживания. Потенциал катода в этом случае сильно смещается в отрицательную сторону, что свидетельствует о значительном затруднении выделения водорода на его поверхности.

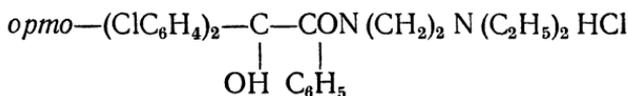
Ароматические альдегиды — анисовый и коричный, ванилин и его гомологи проявляют высокую эффективность в концентрации на 1 ... 2 порядка меньшей, чем у алифатических аминов. Ароматические амины обнаруживают зависимость эффективности защиты от электронной плотности на атоме N аминогруппы: чем она больше, тем выше эффект. Например, эффективность *p*-толуидина выше, чем *o*-толуидина, а последнего выше, чем анилина. Замещение атома Н в аминогруппе электронодонорными группами (алкильной) увеличивает эффективность защиты амина. Однако существенного снижения наводороживания высокопрочных сталей при катодном травлении в серной кислоте можно достигнуть применением сложных органических соединений.

Например, введение гидрохлоридов основных амидов диарилгликолевых кислот общей формулы:



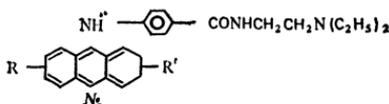
где R—H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; n = 2, 3;

R'—CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ar—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p—CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, p-, o-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, p-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, p-, o-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> в небольших количествах (10 ... 20 ммоль/л) в кислые электролиты позволяют сохранить исходные механические характеристики стальной основы почти не измененными. Ингибитор (N-диметиламиноэтил)анилид 3,3-дихлорбензиловой кислоты:



в условиях катодного травления проволоки из стали У8А ( $D_k = 1,0 \text{ А/м}^2$ ) в течение 10 мин в 0,1 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обеспечивает сохранение 99,5 % исходной пластичности, а в более жестком режиме — при  $D_k = 5,0 \text{ А/м}^2$  сохраняет 85 % пластичности.

Подобным образом действуют и диэтиламиноэтиламиды акридил-*p*-аминобензойной кислоты (в концентрациях 0,1 ... 1,0 ммоль/л) общей формулы

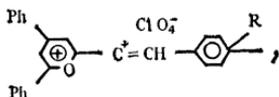


где R—CH<sub>3</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, Cl, H; R'—Br, Cl, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>, H.

Пиридин и его производные (аминопиридины, изоникотиновая кислота, хинальдин) существенно уменьшают наводороживание стали при катодном травлении в серной кислоте лишь при достаточно больших концентрациях (50 ммоль/л), причем введение в пиридиновое кольцо заместителей, повышающих электронную плотность на гетероатоме N, увеличивает эффект защиты, например, карбонильная и аминогруппы в пара-положении. Хинальдин способен экранировать своими молекулами в 2 раза большую поверхность катода, чем пиридин. Кроме того, электронодонорная CH<sub>3</sub>-группа в пара-положении к ге-

тероатому N повышает электронную плотность на нем, поэтому его эффективность выше, чем пиридина.

В растворах HCl эффективны в малых концентрациях (0,01 ... 0,15 моль/л) перхлораты 2,4-дифенил-6-(R-стирил)пирилия, являющиеся адсорбционными ингибиторами кислотной коррозии. Для этих соединений, имеющих общую формулу



логарифм защитной концентрации является линейной функцией  $\sigma$ -констант заместителей R. Достаточно эффективными ингибиторами наводороживания являются полимеры — производные винила, имеющие различные функциональные группы, многократно повторяющиеся по длине алифатической цепи и обуславливающие адсорбционную связь с металлом катода. В этом случае водорастворимый полимер более эффективен, чем соответствующий мономер, так как молекулы полимера экранируют значительно большую поверхность металла, располагаясь параллельно ей; например, эффективность поливинилалканола и поливинилпиридина в условиях катодной поляризации стали в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  весьма высока уже при их содержании 1 г/л и не уменьшается (в отличие от этанола и пиридина) при увеличении плотности поляризующего тока от 100 до 200 А/м<sup>2</sup>. Следует отметить, что при ингибировании коррозии стали в растворах HCl поли(4-винилпиридин), поли(4-винилпиперидин) и полиэтиленмин, имеющие степень полимеризации  $n=4$ , дают ингибирующий эффект, соответствующий по значению эффекту мономеров, при концентрации в  $10^4$  меньшей концентрации мономеров. Таким образом, действие указанных полимеров на наводороживание стали и на ее коррозию аналогично.

### 15.5. Защита от наводороживания ингибиторами комплексного действия

В практике осаждения электрохимических покрытий применяют органические соединения весьма различной природы и происхождения — от относительно простых

по составу индивидуальных веществ (формальдегид, этанол) до сложных природных соединений (желатина или столярный клей) или смесей побочных продуктов химических и близких к ним производств (сульфит-целлюлозные щелока). ПАВ в виде смеси близких по составу гомологов используют в качестве смачивающих (антипиттинговых), сглаживающих и блескообразующих добавок. В этом случае возможно использование некоторых добавок ПАВ к электролитам для улучшения служебных характеристик металла покрытия и достижения эффекта ингибирования наводороживания стальной основы. Добавка 10 г/л полиэтиленгликоля М2000 в сульфатный электролит кадмирования  $[\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  (100 г/л);  $\text{H}_2\text{BO}_3$  (20 г/л);  $\text{NaCl}$  (30 г/л);  $\text{pH} = 4,5$ ] увеличивает пластичность при скручивании проволоки из стали У8А на 14 % (при  $\delta_{\text{сд}} = 20$  мкм и  $D_{\text{к}} = 1$  А/дм<sup>2</sup>), а в сульфатно-аммониевом электролите  $[\text{CdO}$  (30 г/л);  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (300);  $\text{H}_2\text{BO}_3$  (20);  $\text{pH} = 6,8$ ] приводит к почти полному предотвращению наводороживания.

Эффект защиты возрастает с увеличением молекулярной массы полиэтиленгликолей и уменьшается при увеличении  $D_{\text{к}}$  от 100 до 200 А/м<sup>2</sup>. Полиоксиэтилированные эфиры алкилфенола ОП-7 и ОП-10, применяемые в качестве смачивающих добавок при никелировании, цинковании и пр., в концентрации 1 ... 2 г/л значительно снижают наводороживание стали как при катодной поляризации в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так и при электроосаждении меди из сульфатного электролита. Однако при никелировании этот эффект незначителен, а при цинковании в цианистом электролите практически отсутствует. Небольшое уменьшение наводороживания высокопрочной стали при кадмировании в цианистом электролите дает ОП-7 при концентрации 1 ... 5 г/л.

Анионоактивный смачиватель «Прогресс», представляющий собой смесь вторичных алкилсульфатов типа  $\text{R}_2\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})$ , проявляет больший эффект, чем неионогенный ОП-7, при кадмировании в сульфатном электролите состава  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  (50 г/л),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 г/л) (рис. 15.4). Велико наводороживание в сульфатном электролите кадмирования, содержащем  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  (60 г/л) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (15 г/л). Добавка к нему ОП-10 положи-

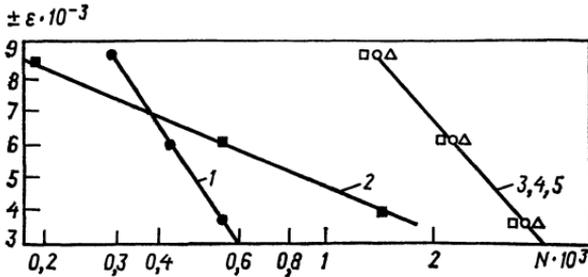


Рис. 15.4. Усталостные характеристики стали 20 при знакопеременном деформировании (на частоте 2 цикл/мин) в наводороживающих средах и ингибировании:

1 — 300 г/л  $H_2SO_4$ , 2 — 70 .. 180 г/л  $HCl$ , 3 — воздух, 4 — 300 г/л  $H_2SO_4$  + 2 г/л ФМИ-3; 5 — 180 г/л  $HCl$  + 2 г/л ФМИ-3

тельно влияет на пластичность стали (рис. 15.5) и содержание водорода в ее поверхностном слое (рис. 15.6).

Для снижения наводороживания стальной основы необходимо оптимизировать плотность катодного тока ( $D_K$ ).

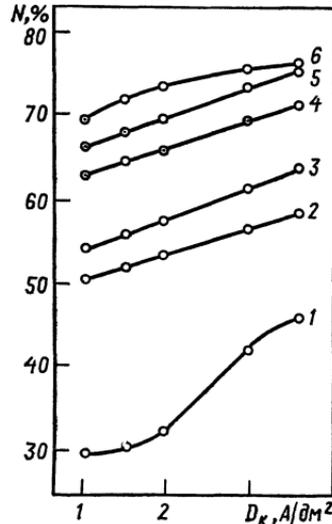
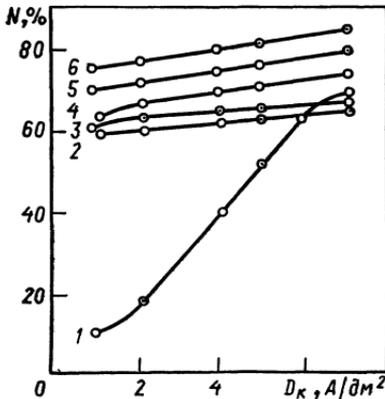


Рис. 15.5. Характеристика пластичности при скручивании проволоки из стали У8А, кадмируемой в сульфатном электролите ( $\delta_{Cd} = 15$  мкм) добавками ПАВ:

1 — без добавок, 2 — ОП-7 (1 г/л), 3 — ОП-7 (3 г/л), 4 — ОП-7 (5 г/л) 5 — «Прогресс» (0,5 г/л), 6 — «Прогресс» (1,0 г/л)

Рис. 15.6. Характеристика пластичности при скручивании проволоки из стали У8А, кадмируемой в сульфатном электролите ( $\delta_{Cd} = 15$  мкм) добавкой ОП-10 с содержанием.

1 — без добавки, 2 — 1 г/л, 3 — 2 г/л, 4 — 3 г/л, 5 — 4 г/л, 6 — 5 г/л

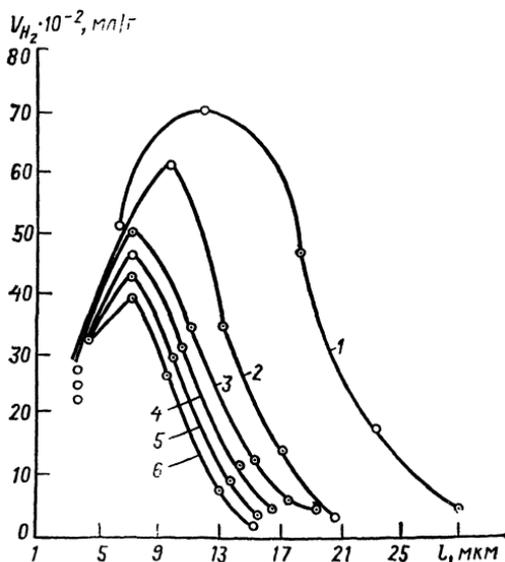


Рис. 15.7. Характеристика водородосодержания поверхностных слоев стали У8А после кадмирования ( $D_k = 1$  А/дм<sup>2</sup>) с ингибитором наводороживания ОП-10 (обозначения кривых как на рис. 15.6)

В сульфатном электролите кадмирования с ОП-10 наводороживание стали монотонно уменьшается не только с увеличением концентрации ОП-10, но и с увеличением  $D_k$  от 1,0 до 3,5 А/дм<sup>2</sup> (рис. 15.7).

Подбор эффективных ингибиторов наводороживания к цианистым электролитам весьма затруднен вследствие высокой специфической адсорбируемости на металле катода иона  $CN^-$  — очень сильного стимулятора наводороживания.

Добавление 5 ... 10 г/л «Прогресса» к цианистому электролиту кадмирования дает возможность влиять на пластичность при скручивании проволоки из стали У8А. Пластичность возрастает на 77 ... 81 % от исходной в условиях осаждения кадмия при  $D_k = 1$  и 2 А/дм<sup>2</sup>. Повышает пластичность в указанных условиях до 88 ... 93 % добавка 1 ... 10 г/л полиэтиленгликоля ( $M = 2000$ ). Синтанол ТБ, желатина и столярный клей (2 ... 5 г/л), также проявляющие свойства ингибиторов наводорожи-

вания стальной основы при кадмировании в сульфатном электролите, увеличивают выход по току до 90 ... 99 % и приводят к формированию блестящих электроосадков кадмия. При этом катодная поляризация значительно возрастает: в присутствии ОП-7 и «Прогресса» на 230 ... 270 мВ, а в присутствии столярного клея, желатина и синтанола ТБ достигает 0,6 В, что свидетельствует о больших затруднениях катодного процесса адсорбционными слоями молекул органических ингибиторов наводороживания.

Изменение характера электрокристаллизации кадмия при введении в сульфатный электролит синтанола ТБ, желатина и столярного клея проявляется в увеличении твердости осадка от 140 до 250 МПа ( $D_k = 1 \text{ А/дм}^2$ ). Внутренние напряжения сжатия в осадке кадмия при этом увеличиваются от 30 ... 50 МПа до 70 МПа. Столярный клей проявляет высокую эффективность как ингибитор наводороживания в сульфатных электролитах кадмирования различного состава, причем некоторые органические соединения, вводимые совместно с клеем в эти электролиты, обеспечивают синергический эффект при уменьшении наводороживания стальной основы (дисульфонафталиновая кислота 1 ... 2 г/л; трибензиламин 0,5 г/л; фенол 5 г/л; полиэтиленгликоль 5 ... 10 г/л; 2,5-диэтилфенил сульфотриэтиламмоний хлорид 1 г/л). Формирующиеся при этом кадмиевые покрытия обладают высоким блеском. На рис. 15.8 показано синергическое действие двух добавок к электролиту состава (г/л):  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$

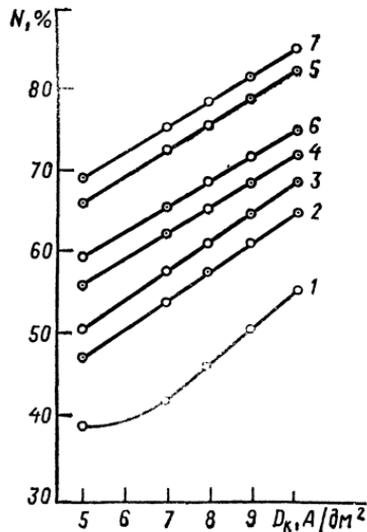


Рис. 15.8. Характеристика синергического действия столярного клея (СК) и дисульфонафталиновой кислоты (ДН) на пластичность стали У8А при кадмировании в сульфатном электролите:

1 — без добавок; 2 — ДН (1 г/л); 3 — ДН (2 г/л); 4 — СК (2,5 г/л); 5 — СК (5 г/л); 6 — ДН (1 г/л) + СК (2,5 г/л); 7 — ДН (2 г/л) + СК (5 г/л)

(60),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (70),  $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (60). Введение 2 г/л столярного клея совместно с 5 г/л дисульфонафталиновой кислоты позволяет улучшить пластичность стальной проволоки при скручивании на 30 %, достигнув 90 % исходной пластичности стали при  $D_k = 10 \text{ А/дм}^2$ .

В отсутствие эффективных ингибиторов наводороживающая способность электролитов цинкования увеличивается в следующей последовательности: пирофосфатный < борфторидный < цинкатный < аммикатный ( $\text{pH} = 5,3$ ) < сульфатный, причем повышение  $D_k$  от 0,5 до 2,0 А/дм<sup>2</sup> ведет к усилению наводороживания.

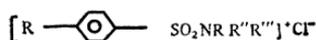
Известно блестящеобразующее действие тиомочевины при цинковании и меднении из сульфатных электролитов, однако, разлагаясь в кислой среде с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  (стимулятор наводороживания), она увеличивает наводороживание стали и тем больше, чем выше  $D_k$ . Электроосаждение цинка на реверсированном токе (РТ) снижает стимулирующее наводороживание действие тиомочевины и при  $D_k = 7 \text{ А/дм}^2$  оно минимально. Для получения блестящих цинковых покрытий из электролита состава (г/л):  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (250),  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (30),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$  (75),  $\text{pH} = 1,7 \dots 2,5$  при минимальном наводороживании стальной основы можно рекомендовать комбинацию добавок «Прогресс» (10 г/л) + ОС-20 (3 г/л) + тиомочевина 5 (г/л) и РТ в режиме ( $t_k/t_a - 1/0,1$  или 0,75/0,25). Образцы из стали У7А, нагруженные на  $0,75\sigma_{\text{пр}}$  после цинкования при  $D_k = 3$  и 5 А/дм<sup>2</sup> ( $\delta_{z_n} = 30 \text{ мкм}$ ) в указанном электролите, не разрушаются в течение 500 ч, тогда как цинкование из электролита без ингибиторов сопровождается очень сильным наводороживанием — долговечность образцов менее 10 мин.

В качестве блестящеобразователей при электроосаждении цинка были рекомендованы анисовый альдегид, ванилин, кумарин, сульфонафталиновые кислоты, декстрин. Анисовый альдегид (2 ... 5 г/л) в хлористоаммониевых электролитах дает практически полную защиту от наводороживания стали (98 ... 100 % сохранения пластичности) и позволяет получать мелкозернистые светлые электроосадки цинка. Ванилин, кумарин и декстрин, применяемые как сглаживающие добавки в сульфатном и пирофосфатном электролитах цинкования, не влияют на наводороживание стальной основы.

Меднение в цианистом электролите [состав, г/л:  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (60),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (115),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (15),  $\text{KCN}$  (55)] сопровождается наводороживанием стальной основы, какие дают сульфатные электролиты. Полиоксиэтилированные эфиры ангидросорбита и одной из жирных кислот, известные под названием «Твины», и ПАВ типа ОП в количествах до 10 г/л способны в 2 ... 3 раза уменьшить водородсодержание приповерхностных слоев стали, омедненной в этих электролитах. Анионные ПАВ «Прогресс» и диспергатор НФ также проявляют высокую эффективность. Комплексная добавка («Прогресс» 10 г/л +  $p$ -толуидин 0,1 г/л) в сульфатном электролите улучшают пластичность стали. Наоборот, кумарин, тиомочевина и  $\beta$ -нафталинсульфокислота в нем стимулируют наводороживание.

В этилендиаминовом электролите меднения высокую эффективность проявляют органические красители: основной бирюзовый, родамин Ж, основной синий К, основной фиолетовый К, родамин С, улучшающие гладкость и сцепляемость осадков с основой, а также алкилароматические борсодержащие амины (например, триметоксифенилборид додециламин и триметоксифенилборид изоаллиламин), в присутствии которых медные покрытия получают практически беспористыми.

В пирофосфатном электролите меднения ингибиторные свойства проявляют производные алкилбензол сульфаммоний хлорида общей формулы:



где  $\text{R} - \text{CH}_3, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ;  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ .

Осадки меди имеют мелкокристаллическую структуру и блеск до зеркального, при толщинах, начиная с 15 мкм, практически беспористы. При концентрации 1 ... 10 моль/л пластичность стали при скручивании сохраняется на уровне 97 ... 99,5 %. В сульфатаммонийном электролите меднения ингибируют наводороживание и дают блескообразующий эффект  $N$ -аллилдиэтилентриамин гидрохлорид и  $N$ -винилилдиэтилентриамин гидрохлорид в концентрации 1 ... 2 ммоль/л.

Электроосаждение никеля из электролита типа Уоттса сопровождается значительным наводороживанием стальной основы. При этом увеличение длительности процесса практически не ведет к росту наводороживания вследствие барьерных свойств никеля. Добавки «Прогресс», ОП-10, твин-20 (5 ... 10 г/л) или пара-толуолсульфамида (до 1 г/л) уменьшают потерю пластичности стали на 10 ... 20 %. Применяемая в промышленности комбинированная добавка пара-толуолсульфамида, кумарина, «Прогресса» повышает блеск и твердость осадков никеля на 7 ... 10% и уменьшает потерю пластичности стали. Замена «Прогресса» на анисовый альдегид снижает наводороживание. Соли четвертичных аммониевых оснований — производные цетиламина, повышающие блеск и твердость покрытия, также снижают наводороживание (например, диметилцетиламмоний хлорид обеспечивает 100 % защиты).

### Список литературы

1. Белоглазов С. М. Наводороживание стали при электрохимическом процессе. Л.: Изд. ЛГУ, 1975. 412 с.

2. Влияние легирования малоуглеродистой стали на ее стойкость к сероводородному растрескиванию/Афанасьева С. А., Шрейдер А. В., Дьяков В. Г. и др. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, 1980, вып. 5, с. 5—7.

3. Влияние модифицирующих добавок на свойства и стойкость в сероводородсодержащей среде стали 18Х1Г1МФ/Зикеев В. Н., Попова Л. В., Григорьева Г. И. и др.//Качественные стали и сплавы. М.; 1979, № 4, с. 25—27.

4. Исаев А. Н. О причинах растрескивания углеродистых и низколегированных сталей в сероводородных средах. М.: Физикохимическая механика материалов, 1981. Т. 17, № 5, с. 111—112.

5. Копей Б. В., Стыцюк С. И. Влияние нефтяных эмульсий, содержащих сероводород, на коррозионно-усталостную прочность насосных штанг//Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1983. № 4. С. 4—5.

6. Куделин Ю. И., Легезин Н. Е., Николаева В. А. Изучение относительной агрессивности среды при сероводородной коррозии.//Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1977. № 11, С. 3—6.

7. Лабораторные исследования защитного действия ингибиторов сероводородной коррозии в паровой фазе/Киченко Б. В., Коваль О. Д., Легезин Н. Е. и др.//Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, 1983. № 5. С. 6—7.

8. Методы защиты стали от коррозионного растрескивания в газопромысловых сероводородсодержащих растворах/Шпарбер И. С., Шрейдер А. В., Дьяков В. Г. и др.//Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1976. № 6, С. 3—4.

9. О защитном действии ингибитора ХОСП-10 при коррозии, наводороживании и коррозионном растрескивании стали в серной кислоте//Миндюк А. К., Свист Е. И., Савицкая О. П. и др. ФХММ, 1975. т. 11. № 4. С. 12—15.

10. Савченков Э. А., Щербилис Н. А., Айткулов Р. Р. Повышение коррозионно-механической прочности стали взрывотермической обработкой//Физико-химическая механика материалов. 1983. Т. 19, № 2, С. 100—101.

11. Ishizawa I., Yoshichi. Crack morphology and effect of temperature and  $H_2S$  partial pressure. Stress corrosion cracking of duplex stainless steel in sour environment. — Tetsu to Hagane, J. Iron & Steel Inst. Jap., 1982, vol. 68, p. 433.

12. Popa M. V. Combaterea corozionii furante a unor ofeluri de prăjina in medii acide in prezenta sau absenta hidrogenului sulfurat. — Mădăc, petrol. și gaze, 1982, vol. 33, p. 483—493.

13. Zehnder I. A., Hajdu I., Nagy I. Hydrogen embrittlement from barrel zinc plating in alkaline solutions. — Plat. & Surface Finish., 1976, vol. 62, p. 862—864.

## Глава 16

### Защита от коррозии в агрессивных средах

#### 16.1. Структурная коррозия. Факторы. Механизм. Модели

Межкристаллитная коррозия (МКК) аустенитных хромоникелевых сталей — один из видов структурной коррозии. МКК связана с обеднением аустенита вблизи границ зерен хромом вследствие образования карбидов хрома состава  $Cr_{23}C_6$ . В карбиде такого состава содержание хрома составляет 94 %. Содержание хрома в аустените порядка 20 %. При соприкосновении кристаллических решеток зерен происходит их нарушение. Только часть атомов на границе зерен может принадлежать обоим соседним решеткам. Основная часть атомов находится в междоузлии соприкасающейся кристаллической решетки. Такие атомы дислоцированы. В первом приближении границу зерен можно рассматривать как скопление дислокаций. Атомы внедрения, например, углерод, образуют около линий дислокаций облако Коттрела. Энергия связи атома внедрения с дислокацией близка к 0,5 эВ. Поэтому концентрация атомов углерода на границе зерен аустенита

9. О защитном действии ингибитора ХОСП-10 при коррозии, наводороживании и коррозионном растрескивании стали в серной кислоте//Миндюк А. К., Свист Е. И., Савицкая О. П. и др. ФХММ, 1975. т. 11. № 4. С. 12—15.

10. Савченков Э. А., Щербилис Н. А., Айткулов Р. Р. Повышение коррозионно-механической прочности стали взрывотермической обработкой//Физико-химическая механика материалов. 1983. Т. 19, № 2, С. 100—101.

11. Ishizawa I., Yoshichi. Crack morphology and effect of temperature and  $H_2S$  partial pressure. Stress corrosion cracking of duplex stainless steel in sour environment. — Tetsu to hagane, J. Iron & Steel Inst. Jap., 1982, vol. 68, p. 433.

12. Popa M. V. Combaterea corozionului fuzurante a unor ofeluri de prăjina în medii acide în prezența sau absența hidrogenului sulfurat. — Mînd, petrol, și gaze, 1982, vol. 33, p. 483—493.

13. Zehnder I. A., Hajdu I., Nagy I. Hydrogen embrittlement from barrel zinc plating in alkaline solutions. — Plat. & Surface Finish., 1976, vol. 62, p. 862—864.

## Глава 16

### Защита от коррозии в агрессивных средах

#### 16.1. Структурная коррозия. Факторы. Механизм. Модели

Межкристаллитная коррозия (МКК) аустенитных хромоникелевых сталей — один из видов структурной коррозии. МКК связана с обеднением аустенита вблизи границ зерен хромом вследствие образования карбидов хрома состава  $Cr_{23}C_8$ . В карбиде такого состава содержание хрома составляет 94 %. Содержание хрома в аустените порядка 20 %. При соприкосновении кристаллических решеток зерен происходит их нарушение. Только часть атомов на границе зерен может принадлежать обоим соседним решеткам. Основная часть атомов находится в междоузлии соприкасающейся кристаллической решетки. Такие атомы дислоцированы. В первом приближении границу зерен можно рассматривать как скопление дислокаций. Атомы внедрения, например, углерод, образуют около линий дислокаций облако Коттрела. Энергия связи атома внедрения с дислокацией близка к 0,5 эВ. Поэтому концентрация атомов углерода на границе зерен аустенита

выше, чем в объеме зерна. Растворимость углерода в аустените зависит от температуры:

Температура, °С . . . . .	700	1000	1100	1200
Растворимость, % . . . . .	0,02 ... 0,03	0,08	0,125	0,22

При аустенизации стали 08Х18Н10Т практически весь углерод растворяется в аустените. Если изделие из хромоникелевой стали после аустенизации подвергается нагреву в области температур, близких к 650 °С, то вследствие малой растворимости углерода при этой температуре происходит образование карбидов хрома. Поскольку концентрация углерода на границе зерна выше, чем в объеме, карбиды выпадают преимущественно по границам зерен. Нагрев в области температур 500 ... 800 °С может происходить при сварке.

Вследствие перехода хрома в карбиды массовая доля его в аустените снижается до 8 ... 10 %. Значение потенциала полной пассивации зависит от содержания хрома и в среде с рН = 0 при 20 °С составляет 0,4 и 0,1 В при содержании хрома 9,5 и 18 % соответственно. Если стационарный потенциал стали находится в интервале 0,4 ... 0,1 В, то аустенит в центре зерна будет находиться в пассивном состоянии, а зоны по границам зерен, обедненные хромом, будут растворяться в активном состоянии при диффузионном ограничении с плотностью тока, близкой к 0,1 А/см<sup>2</sup>. При этом глубина проникновения МКК может достигать миллиметра за сутки. В смеси серной кислоты и сульфата меди при испытаниях сталей на склонность к межкристаллитной коррозии стационарный потенциал близок к 0,3 В и соответствует области, где обедненные хромом участки стали находятся в активном состоянии, а основная часть стали — в пассивном.

В растворах азотной кислоты проявление МКК наиболее часто. Известные случаи МКК в условиях эксплуатации оборудования из стали 12Х18Н9Т можно условно разделить на следующие группы: разрушение металла на больших участках поверхности и в глубину (обнаружена склонность металла к МКК в результате отклонения от режима термообработки); разрушение металла под поверхностью, при этом поверхность металла имеет сетку трещин, видимую при увеличении (участки повторных

нагревов); разрушение металла на небольшую глубину (0,1 ... 0,3 мм) по всей поверхности металлоконструкций емкостей и трубопроводов, находящихся в контакте с паровоздушной фазой азотной кислоты (поверхностный слой металла имел измененную структуру деформаций, изгиба, наклепа и т. п.); локальное разрушение металла вблизи сварных швов в результате изменения структуры металла, связанное с отклонением от режима сварки; разрушение металла в щелях и зазорах, дефектах сварных швов и т. п. (щелевая коррозия) в результате структурной неоднородности металла сварного шва.

Снижение коррозионной стойкости аустенитных сталей происходит также при выпадении  $\sigma$ -фазы в области температур 600 ... 900 °С. Наибольшее влияние на скорость образования  $\sigma$ -фазы оказывает температура и неомогенность стали по содержанию хрома. Известно, что титан снижает температуру образования  $\sigma$ -фазы до 430 °С. Наличие  $\sigma$ -фазы в сочетании с МКК вызывает быструю потерю механической прочности деталей и даже сквозные разрушения.

Механизм процесса МКК в условиях воздействия окислительных сред (типа азотной кислоты) можно представить следующим образом. В результате неблагоприятных условий термообработки или сварки происходит обеднение границ зерен хромом. Диффузия углерода из твердого раствора к границам зерен протекает гораздо быстрее, чем диффузия хрома. Диффузия углерода идет из всей массы зерна, в то время как хром поступает только с пограничных зон аустенита. Содержание хрома в этих зонах падает настолько, что зона теряет способность к пассивации и подвергается быстрому разрушению в окислительных средах. Разрушение малостойких фаз, обедненных хромом, приводит к накоплению продуктов коррозии с высоким содержанием железа, которые автокаталитически ускоряют растворение границ зерен. В местах выделения и постепенного роста вторичной фазы (на границах различно ориентированных зерен) появляются высокие локальные напряжения. Возникают значительные энергетические различия, которые могут проявляться при снижении анодной поляризации в пограничных зонах между зернами, а также недостаточной пассивации границ зерен.

МКК как частный вид электрохимической коррозии есть результат работы микроэлементов. Карбид металла действует как катод, а окружающий его менее благородный металл — как анод. Если принять во внимание факт обеднения хромом пограничных участков, то становится понятным, почему анодная реакция не распространяется на большую площадь (поверхность зерна).

Вначале из-за наличия в исходной окисной пленке дефектов (трещин, пор) процесс разрушения металла преимущественно идет по механизму равномерной коррозии. Образующиеся малорастворимые продукты коррозии «залечивают» дефекты окисной пленки, уменьшая площадь анодных участков. В последующий период роль наиболее эффективных анодов выполняют пограничные участки зерен с пониженным содержанием хрома, и разрушение металла далее происходит по механизму структурной коррозии.

Процесс развития МКК можно разделить на несколько стадий. В первой стадии скорости равномерной коррозии и МКК равны и по внешним признакам их различать нельзя. Во второй стадии скорость МКК превышает скорость равномерной коррозии, но коррозия протекает еще без видимого разрушения металла (инкубационный период). Третья стадия характеризуется выпадением единичных зерен. На четвертой стадии происходит разрушение металла с погрупповым выпадением зерен и потерей его механической прочности. Иногда коррозия (две последние стадии) происходит внутри металла (подповерхностная коррозия). Такое деление можно обосновать исходя из электрохимических и диффузионных представлений о процессе МКК. Вначале развитие МКК происходит с невысокой скоростью из-за диффузионных ограничений. В межкристаллитных трещинах образуются продукты коррозии, заполняющие щели и затрудняющие доступ электролита. Кроме этого, увеличивается расстояние между микроанодами с микрокатадами. В случае невысокой агрессивности сред возрастающая глубина поражения и плотность продуктов коррозии вместе с растущим во времени разделением катодно-анодных участков может привести к логарифмическому закону развития МКК (например, в слабом водном растворе азотной кислоты при отсутствии напряжений в металле). В более агрессив-

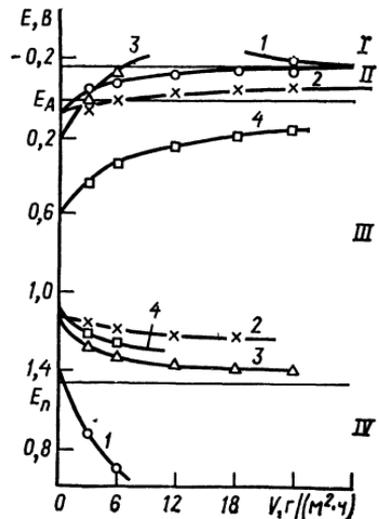
ных средах происходит интенсивное растворение продуктов коррозии между зёрнами, и среда свободно достигает фронта разрушения. Происходит сближение анодных и катодных участков, и скорость коррозии увеличивается до 3 ... 4 мм в год [3].

Характерный признак разрушения металла в результате МКК — хрупкий кристаллический излом, в котором имеются слои различной степени потемнения.

Существенное влияние на первую и вторую стадии МКК оказывают гетерогенность поверхности, концентрационная неоднородность окислителя, а также щелевые эффекты. Причины гетерогенности поверхности — ликвация, загрязнения, микротрещины.

Электрохимические исследования аустенитных сталей, имеющих склонность к МКК в азотной кислоте, показали, что металл последовательно проходит стадии состояния от пассивного до перепассивации. На рис. 16.1 показаны области потенциалов аустенитных сталей, характеризующие активное состояние I, частичную запассивированность II, пассивное состояние III и перепассивацию IV. В каждой области процесс коррозии стали имеет свои особенности.

Уменьшение области пассивного состояния за счет смещения потенциала активирования в область положительных значений наблюдается при повышении температуры и концентрации азотной кислоты. В разбавленных растворах влияние температуры на скорость процесса при потенциале активирования менее значительно, чем при потенциале перепассивации (кривые 1, 2), в концентрированных растворах — на-



**Рис. 16.1.** Зависимость скорости коррозии стали 12Х18Н9Т в растворе азотной кислоты от потенциала: 1 — содержание азотной кислоты 0,5 моль/л при 20 °С; 2 — то же, при температуре кипения; 3 — содержание азотной кислоты 10 моль/л при 50 °С, 4 — то же, при температуре кипения

оборот (кривые 3, 4). Анодная поляризуемость сталей в растворах растет при снижении концентрации азотной кислоты и температуры (кривые 1, 3), что свидетельствует о замедлении процесса коррозии [1].

Особенности процесса МКК в условиях эксплуатации (скорость коррозии, характер ее изменения и механизм процесса) будут определяться тем, в какой из областей находится стационарный потенциал стали.

В пассивном состоянии скорость МКК мала из-за низкой скорости растворения окисной пассивной пленки.

В области частичной запассивированности и в активном состоянии аустенитные стали в растворах азотной кислоты растворяются с большими скоростями [10 ... 100 г/(м<sup>2</sup>·ч)]. С увеличением концентрации кислоты скорость коррозии при постоянном потенциале меняется, проходя через максимум, значение которого зависит от содержания хрома в стали.

В области перепассивации коррозия может протекать как в результате увеличения окислительно-восстановительного потенциала среды, так и вследствие стимулирования катодного процесса. Последний случай наблюдается при росте концентрации в растворе ионов железа, способных катодно восстанавливаться, а затем, окисляясь, восстанавливать азотную кислоту до окислов азота.

В растворах азотной кислоты МКК проявляется при потенциалах, характерных для перехода от пассивного состояния к перепассивации.

Оценим размеры области аустенита, обедненного хромом вследствие выпадения карбидов хрома. Размеры частиц карбидов, выпадающих при сенсбилизации аустенитных сталей, близки к 10<sup>-4</sup> см. Объем частицы карбида 10<sup>-12</sup> см<sup>3</sup> и масса  $M = \rho \cdot 10^{12} \text{ г} \cong 6,97 \cdot 10^{-12} \text{ г}$  ( $\rho = 6,97 \text{ г/см}^3$  — плотность карбида хрома);  $L$  — диаметр сферы обедненного хромом аустенитного зерна, см:

$$L \cong 1,2 \cdot 10^{-4}.$$

Массовая доля углерода в карбиде  $C_K$  составляет  $(100 \cdot 6A_C)/(23A_{Cr} + 6A_C) = 6,58 \%$ .

Если содержание углерода  $C_a$  в исходном аустените 0,1 %, то протяженность зоны, откуда углерод был израсходован на образование карбида  $\delta$ , см, составит

$$\delta = (C_K/C_a) L = (6,58/0,1) 1,2 \cdot 10^{-4} = 7,8 \cdot 10^{-3}.$$

Для того чтобы углероду продиффундировать на такое расстояние, понадобится время  $\tau_c$ , которое может быть оценено по следующей зависимости:

$$\begin{aligned}\tau_c &\cong \delta^2/D = (7,8 \cdot 10^{-3})^2/[0,07 \exp(-106,2/RT)] = \\ &= (7,8 \cdot 10^{-3})^2/(0,07 \cdot 9,5 \cdot 10^{-7}) = 911 \text{ с},\end{aligned}$$

где  $D = 0,07 \exp(-106,2/RT)$  — коэффициент диффузии углерода в аустените. При температуре  $650^\circ\text{C}$   $D = 6,65 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Согласно экспериментальным данным после нагрева при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 360 с аустенитная сталь с содержанием углерода 0,1 % становится склонной к ММК. Чем выше содержание углерода в стали, тем за меньший промежуток времени при выдержке в области температур  $400 \dots 800^\circ\text{C}$  сталь становится склонной к МКК. Минимальное время (8 с) до появления склонности к МКК при выдержке в области температур  $500 \dots 700^\circ\text{C}$  следующим образом зависит от содержания углерода в пределах 0,016 ... 0,1 %:

$$\lg \tau = -3,85 - 5,4 \lg C.$$

Для того чтобы содержание хрома в обедненных им областях выравнилось до исходного, необходимо, чтобы хром из областей аустенита, где он находится в исходном состоянии, продиффундировал в обедненные хромом области аустенита на расстояние  $L \cong 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ . На это потребуется время  $\tau_1$ :

$$\begin{aligned}\tau_1 &= (1,2 \cdot 10^{-4})^2/\{5 \cdot 10^{-6} \exp[125/(8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 923)]\} = \\ &= 3,5 \cdot 10^4 \cong 10 \text{ ч}.\end{aligned}$$

Экспериментально установлено, что аустенитная сталь, склонная к МКК после выдержки при температуре  $650^\circ\text{C}$ , при дальнейшем пребывании при этой температуре в течение 30 ... 40 ч перестает быть склонной к МКК. Длительность выдержки  $\tau$ , после которой в стали, содержащей 0,02 ... 0,1 % углерода, восстанавливается стойкость к МКК, следующим образом зависит от температуры  $t$ :

$$\lg \tau = 83,3 - 27,7 \lg t.$$

Если содержание углерода в стали составляет 0,02 %, то протяженность зоны, откуда углерод будет израсходован на образование карбидов, составит

$$\delta_1 = (0,58/0,02) \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} = 0,04 \text{ см}.$$

Оценим, при какой минимальной температуре при выдержке в 1000 ч сталь с массовой долей углерода 0,02 % станет склонной к МКК. При этом воспользуемся зависимостью

$$3,6 \cdot 10^6 = (0,04)^2 / \{0,07 \exp [-106,2 / (8,3 \cdot 10^{-3} T)]\}.$$

Отсюда

$$T = 677 \text{ К} = 404 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Экспериментально определенная температура близка к этому значению.

Минимальное содержание углерода, при котором сталь уже не склонна к МКК, зависит от содержания в стали хрома, молибдена, никеля. При отжиге в течение 1 ч при 650 °C

$$C' = -0,16 + 0,01 \sum C,$$

где  $\sum C$  — сумма содержания хрома и молибдена, %. При содержании хрома 19 %  $C'$  следующим образом зависит от концентрации никеля в стали

Содержание (массовая доля):

Ni, %	8	9	10	11	12
$C'$ , %	0,038	0,035	0,030	0,027	0,024

Склонность к МКК при испытании в серной кислоте с сульфатом меди растет с увеличением размера зерна. При коррозии в растворах азотной кислоты, наоборот, происходит гораздо более быстрое вытравливание малых зерен. В ряде случаев МКК развивается в сталях, стабилизированных титаном или ниобием. Причина этого — нагрев стали до высокой температуры, когда одновременно с растворением карбидов титана и ниобия происходит рост зерна.

Рассмотрим влияние пластической деформации. Холодная деформация приводит к искажению кристаллической решетки и соответственно [к интенсификации процессов диффузии как углерода, так и хрома. Если сенсбилизация проводилась при температуре 600 °C и в течение короткого времени, то предварительная деформация интенсифицирует в большей степени процесс диффузии с более низкой энергией активации, т. е. диффузию углерода. При этом ускоряется процесс выпадения карбидов и обед-

нение аустенита хромом. В соответствии с этим, чем выше степень предварительного (до сенсibilизации) наклепа, тем более интенсивно протекает МКК после сенсibilизации при температуре 600 °С. Если сенсibilизация проводится при температуре 650 ... 800 °С, то предварительная пластическая деформация интенсифицирует и диффузионные процессы, протекающие с высокой энергией активации, т. е. процессы диффузии хрома. При этом ускоряется процесс выравнивания концентрации хрома. В связи с этим при сенсibilизации в области температур 650 ... 800 °С чем выше степень предварительной пластической деформации, тем сталь более стойка к МКК.

При испытаниях в смеси серной кислоты и сульфата меди после сенсibilизации при температуре 650 °С последующая за сенсibilизацией холодная деформация при малой степени наклепа (5 ... 30 %) интенсифицирует межкристаллитную коррозию. При степени наклепа 50 ... 70 % стойкость к МКК возрастает.

В ряде случаев МКК развивается на границе основного металла и металла сварного шва. При этом говорят о ножевой коррозии. Обычно такой вид коррозии имеет место при сварке в несколько проходов. Не исключают также влияния остаточных напряжений, всегда присутствующих вблизи наплавленного металла.

Ножевая коррозия — это локализованный вид коррозии. Она рассматривается либо как частный случай МКК основного металла, сосредоточенный в узкой околошовной зоне, остальной металл характеризуется при этом высокой коррозионной стойкостью и сохраняется в пассивном состоянии, либо ее связывают с наличием  $\alpha$ -фазы в месте сплавления основного металла с металлом шва.

Увеличение неомогенности аустенита происходит в результате нагрева сталей выше 1300 °С и последующего выделения вторичных фаз по границам зерен в зоне раздела «наплавленный — основной металл». Установлено, что ширина обедненной хромом зоны составляет 2 ... 3 мкм. Содержание хрома в ней менее 10 %.

В электролите эта зона проявляет анодный характер. По границам зерен в узкой перегретой зоне, прилегающей к сварному шву, образуется также сетка дендритных выделений карбидов титана. Перегрев стали приводит к росту зерен, при этом уменьшается их общая поверх-

ность и увеличивается толщина слоя карбидов хрома на границе зерен. Такой механизм подтверждается тем фактом, что последующая низкотемпературная закалка (отжиг) сварных швов позволяет предотвратить ножевую коррозию (см. гл. 17).

Развитие ножевой коррозии зависит от общего стационарного потенциала, определяемого значением окислительно-восстановительного потенциала среды (рис. 16.2). При низком стационарном потенциале основной металл и выпавшие карбиды хрома находятся в пассивном состоянии, а зона с обедненным твердым раствором — в активном, вследствие чего и обнаруживается эффект ножевой коррозии. При высоком стационарном потенциале (условия перепассивации) в активном состоянии находится вся прилегающая к линии сплавления узкая зона основного

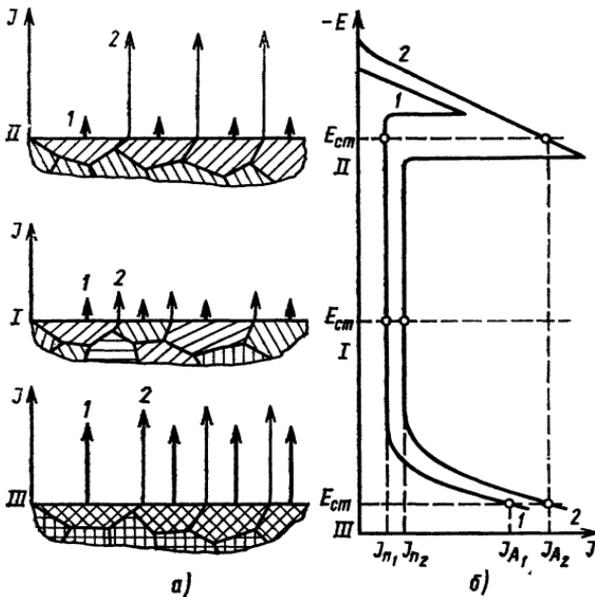


Рис. 16.2. Характер развития ножевой коррозии в зависимости от величины стационарного потенциала  $E_{ст}$ :

а — схема растворения структурных составляющих; б — поляризационные кривые;

I — зерно и граница зерна в пассивном состоянии; II — зерно в пассивном состоянии, граница — в активном; III — зерно и граница зерна в состоянии перепассивации; 1 — растворение зерна; 2 — растворение по границе зерна

металла. В этом случае будут разрушаться и карбиды хрома.

Независимо от трактовки механизма ножевой коррозии отмечен факт разрушения узкой непосредственно прилегающей к металлу шва зоны, отличающейся от основного металла по микро- и макроструктуре, химическому составу, электродному потенциалу и напряженному состоянию.

При проведении металлографических исследований сварных соединений элементов трубопроводов, эксплуатирующихся в средах азотной кислоты, установлено, что в процессе развития ножевой коррозии разрушается не только основной металл, но и металл по линиям сплавления присадочного металла с основным металлом и линиям сплавления между валиками наплавленного металла. Очевидно это связано с отклонениями от технологического процесса сварки (многократные нагревы и охлаждения металла в районе сварных швов при газовой резке, сварке и подварке). Длительность воздействия на металл опасных температур (1350 и 450 ... 750 °С) оказывает двойное действие, вызывает обеднение границ зерен хромом и распад  $\alpha$ -фазы с образованием  $\sigma$ -фазы.

Таким образом, процесс коррозии по линиям оплавления основного и присадочного металлов в условиях эксплуатации оборудования можно представить следующим образом. Вначале процесс протекает по механизму ножевой коррозии, затем наряду с продолжением структурного разрушения основного металла начинается разрушение наплавленного материала по границам зерен дендритов. Ножевая коррозия как бы открывает возможность развития коррозии между столбчатыми дендритами по строчно расположенным карбидам и  $\sigma$ -фазе. Происходит потеря механической прочности наплавленного металла сварного шва, которая ошибочно может быть отнесена к технологическому дефекту сварного соединения — непровару.

Одна из разновидностей разрушения аустенитных сталей по механизму МКК на небольшую глубину (в пределах от нескольких микрометров до 0,1 мм), но с захватом значительных площадей связана с деформацией поверхностного слоя. При этом склонность металла с МКК вызывается холодной деформацией сжатия (до 10 ... 20 %)

между закалкой и отпуском в опасной зоне температур (1100 ... 1300 °С).

Горячая деформация как сжатия, так и растяжения способствует лишь незначительному росту зерен. На границах и частично внутри зерен выделяются мелкодисперсные карбиды. Последующая 30-минутная выдержка при температуре 800 ... 1200 °С и охлаждение на воздухе к существенным изменениям структуры не приводят. Механическая прочность и коррозионная стойкость сталей сохраняются.

Ферритные хромистые стали с содержанием хрома больше 13 % после быстрого охлаждения с температур выше 900 °С склонны к МКК. Испытания на склонность к МКК аустенитных, аустенитно-мартенситных, аустенитно-ферритных, ферритных сталей проводятся по ГОСТ 6032—75.

МКК подвержены также сплавы алюминия, например, дюралюминий. В процессе старения дюралюминия в основном по границам зерен выделяется интерметаллическое соединение  $\text{CuAl}_2$ . На интерметаллических соединениях не образуется защитная окисная пленка. В связи с этим происходит их интенсивное растворение. Первоначальные очаги развития МКК — межкристаллитные зоны на поверхности сплава. В случае алюминиевых сплавов типа магналий МКК обусловлена интенсивным растворением интерметаллического соединения  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ , выделяющегося по границам зерен. Алюминий высокой чистоты (99,1 ... 99,99 %) подвергается МКК в соляной кислоте. Чем меньше алюминий содержит примесей, тем выше его стойкость к МКК. Алюминий высокой и средней чистоты (99,5 %) может подвергаться МКК и под действием воды и пара под давлением и при высокой температуре. Скорость коррозии латуни может достигать нескольких миллиметров в год. При равномерном обесцинковании скорость процесса достигает 0,1 мм/год. В горизонтальных трубопроводах обесцинкование происходит чаще всего в зоне нижней образующей, в вертикальных трубопроводах — в местах резьбовых соединений. При этом теряется прочность резьбы или «заедает» резьбовое соединение.

Оценим скорость перехода меди в среду при коррозии латуни. В металлах и сплавах с (ГЦК) кристаллической

решеткой каждый атом окружен 12 атомами. При отрыве одного атома от атомов его окружающих разрывается 12 связей. Энергия кристаллической решетки меди  $E_{Cu} = 342$  кДж/моль. В первом приближении можно принять, что энергия разрыва связи между двумя атомами меди  $E'_{Cu} = 342/12 = 28,5$  кДж.

Энергия кристаллической решетки латуни (с 70 % меди)  $E_{л-70}$  составит в первом приближении

$$E_{л-70} = 0,7E_{Cu} + 0,3E_{Zn} = 0,7 \cdot 342 + 0,3 \cdot 131,5 = 278,85 \text{ кДж/моль.}$$

Представим себе, что кристаллическая решетка латуни состоит из гипотетических атомов латуни. Тогда энергия связи между такими атомами составит

$$E'_{л-70} = E_{л-70}/12 = 278,85/12 = 23,24 \text{ кДж.}$$

Энергия связи между атомом меди и гипотетическим «атомом латуни» составит

$$E'_{Cu-л-70} = 0,5(E'_{Cu} + E'_{л-70}) = 0,5(28,5 + 23,24) = 25,87 \text{ кДж.}$$

Поскольку в ГЦК кристаллической решетки координационное число 12, энергия кристаллической решетки, где реализуются связи  $E_{Cu-л-70}$ , составит

$$E_{Cu-л-70} = 12E'_{Cu-л-70} = 12 \cdot 25,87 = 310,44 \text{ кДж/моль.}$$

Скорость растворения латуни с 70 % меди составит

$$\begin{aligned} v_{л-70} &= \exp[-(0,125E_{л-70} - \alpha nFE/RT)] = \\ &= \exp[-(0,125 \cdot 278,85)/(8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 298)] \exp(\alpha nFE/RT) = \\ &= 7,6 \cdot 10^{-7} \exp(\alpha nFE/RT). \end{aligned}$$

Скорость растворения меди составит

$$\begin{aligned} v_{Cu} &= 0,7 \exp[-(0,125E_{Cu-л-70} - \alpha nFE)/RT] = \\ &= 0,7 \exp[-(0,125 \cdot 310,44)/8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 298)] \times \\ &\quad \times \exp(\alpha nFE/RT) = 1,07 \cdot 10^{-7}, \end{aligned}$$

где 0,7 — массовая доля меди в латуни.

Исходя из изложенного,

$$v_{л-70}/v_{Cu} = 7,6 \cdot 10^{-7} / 1,07 \cdot 16^{-7} = 7,1.$$

Экспериментально полученная величина близка к 2. Для латуни 58 расчетная величина  $v_{л-58}/v_{Cu} = 19$ . Экспериментально получены значения 9 ... 10. Для латуни 52 соответствующая расчетная величина составляет 29, а экспериментальное определение 5 ... 21.

## 16.2. Защита от межкристаллитной коррозии

Борьбу с МКК аустенитных хромоникелевых сталей ведут в основном посредством изменения химического состава стали и термической обработки.

Для предотвращения выпадения карбидов хрома содержание углерода в стали снижают до значения меньшего, чем 0,015 %. При легировании аустенитной хромоникелевой стали карбидообразующими элементами (титаном, ниобием, танталом) эти элементы связывают углерод в карбиды. Легирование аустенитной стали такими элементами называют иногда процессом стабилизации углерода. Значение термодинамического потенциала  $\Delta Z$ , кДж, карбидов хрома и стабилизирующих элементов может быть оценено по формулам:

$$1/6Cr_{23}C_6 \dots \Delta Z = -68,48 - 0,0064 \cdot T;$$

$$TiC \dots \dots \dots \Delta Z = -182,8 + 0,017T;$$

$$NbC \dots \dots \dots \Delta Z = -140,8 + 0,0057T;$$

$$TaC \dots \dots \dots \Delta Z = -160,9 + 0,0057T.$$

При температуре 650 °С (923 К) значения термодинамических потенциалов карбидов следующие:

$1/6Cr_{23}C_6$	TiC	NbC	TaC
-74,4	-173,6	-136,2	-156,3

Следует также отметить, что растворимость титаножелезного карбида в аустенитной хромоникелевой стали ниже, чем растворимость хроможелезного карбида.

	Растворимость, %, при температуре, °С				
	400	600	800	1000	1100
Титаножелезный карбид . . . . .	0,02	0,02	0,022	0,025	0,036
Хроможелезный карбид . . . . .	0,02	0,025	0,04	0,11	0,22

Приведенные данные свидетельствуют о том, что углерод удерживается карбидами титана значительно «сильнее», чем карбидами хрома. При температуре аустенизации (1050 ... 1100 °С) углерод связан в карбиды стабилизирующих элементов, причем эти карбиды не растворимы в аустените при содержании углерода свыше 0,025 ... 0,036 %. При последующем нагреве, например при сварке, карбиды хрома не образуются, так как углерод связан с карбидообразующими элементами. Для того чтобы аустенитная хромоникелевая сталь, содержащая 18 % хрома и 10 % никеля, не была склонна к межкристаллитной коррозии, должны выполняться следующие соотношения между содержанием, %, карбидообразующих элементов и углерода:

$$C_{Ti} \geq 5 (C_C - 0,02);$$

$$C_{Nb} \geq 10 (C_C - 0,02).$$

Ниобий меньше, чем титан, подвержен выгоранию. Кроме того, предпочтительнее применять его для стабилизации аустенитных нержавеющей сталей, легированных азотом.

Если деталь, изготовленная из стали, склонной к МКК, в дальнейшем не подвергается сварке, то ее следует аустенизировать при температуре 1050 ... 1100 °С. При этой температуре карбиды хрома растворяются в аустените и после быстрого охлаждения углерод и хром остаются в твердом растворе.

Для предотвращения перехода аустенитной стали в состояние, в котором она склонна к МКК, целесообразно подвергнуть ее термической обработке, заключающейся в аустенизации с последующей стабилизацией. Последняя операция состоит в нагреве при температуре 870 °С в течение 4 ч. При этом карбиды выпадают и коагулируют. Вместе с тем происходит выравнивание содержания хрома за счет диффузии его в обедненные хромом области. Одновременно происходит снятие механических напряжений, обусловленных выпадением карбидов.

Для борьбы с ножевой коррозией рекомендуется: применять в конструкции низкоуглеродистые хромоникелевые стали; избегать нагрева околошовной зоны до температур, близких к 1300 °С; подвергать сварные соединения стабилизирующему отжигу при температурах 870 ... 1150 °С, при котором карбиды хрома растворяются и образуются менее растворимые карбиды титана и ниобия.

В ряде случаев в условиях, где возникает опасность развития МКК, целесообразно применять двухфазные стали. Двухфазные стали с пониженным содержанием никеля или легированные молибденом имеют структуру, состоящую из аустенита и феррита. В зависимости от содержания в структуре стали этих фаз появление склонности к МКК происходит при различных условиях. В связи с этим двухфазные стали, как правило, более стойки к МКК, чем стали с аустенитной структурой.

В воде и паре при высоких температурах и давлении алюминий высокой чистоты более склонен к МКК, чем алюминий технический. Так, у металла высокой чистоты межкристаллитная коррозия проявляется при температуре воды 125 °С и давлении 2,4 МПа. У алюминия (чистоты 99,5 %) межкристаллитная коррозия проявляется при температуре 200 °С. Для борьбы с МКК в воде при высокой температуре алюминий легируют железом, никелем, медью.

Интенсивность МКК алюминиевых сплавов, легированных магнием, зависит от термической обработки. В случае обжатия при прокатке на 10 % и закалке с 430 °С в воду максимальная интенсивность МКК наблюдается после отпуска в течение 2 ч в области температур 150 ... 200 °С. При этом по границам зерен выпадает  $\beta$ -фаза. В случае отжига при более высокой температуре включения  $\beta$ -фазы коагулируют. При этом сплав становится стойким к МКК. В случае сплавов алюминия с медью дополнительное легирование магнием резко снижает склонность сплава к МКК. Хорошие результаты дает плакирование чистым алюминием и применение цинковых протекторов.

При рассмотрении мероприятий по защите латуни от обесцинкования следует иметь в виду, что следующие факторы интенсифицируют процесс обесцинкования:

высокое содержание цинка в медно-цинковом сплаве; присутствие  $\beta$ -фазы на границе зерен  $\alpha$ -латуни;

повышенное содержание солей жесткости в водной среде; аэрация и движение среды; повышение содержания меди в среде или под осадком, образовавшимся на поверхности латуни; присутствие хлоридов в среде; контакт с более благородным металлом. В связи с этим для защиты от обесцинкования полезны мероприятия, уменьшающие действие перечисленных факторов.

Борьба с обесцинкованием может идти также по пути легирования латуней. Введение мышьяка в количестве более 0,01 % предотвращает обесцинкование латуни, содержащей 30 % цинка, в морской воде при температуре 50 °С. При содержании цинка в латуни 40 % количество мышьяка должно быть повышено до 0,04 %.

### 16.3. Защита от избирательной коррозии (графитизация чугуна)

Рассмотрим процесс коррозии и графитизации чугуна. В белом чугуне весь углерод находится в форме цементита. Степень графитизации равна нулю. В сером чугуне имеется графит, количество, формы и размеры которого изменяются в широких пределах. В высокопрочных чугунах углерод в значительной степени или полностью находится в свободном состоянии в форме шаровидного графита. В ковком чугуне весь углерод или значительная часть его находятся в свободном состоянии в форме хлопьевидного графита (углерода отжига).

При коррозии чугуна на его поверхности возникают микроэлементы, катодами в которых является графит, фосфидная эвтектика и в меньшей степени карбиды. В результате коррозии приповерхностных слоев чугуна остается скелет (остов), состоящий из графитовых пластинок (хлопьев), скрепленных фосфидно-эвтектическими ячейками. Этот остов заполнен углеродсодержащими продуктами, образовавшимися при разложении перлита. Прочность такого остова достаточна, чтобы выдерживать поток воды. В связи с этим остов может довольно точно сохранять первоначальный внешний контур чугунного изделия. Количество графита, остающегося на подвергшейся коррозии поверхности, зависит и от морфологии графита и от агрессивности и скорости движения среды. Грубый пластинчатый графит образует более рыхлый

и менее прочный остов, чем тонкий пластинчатый графит. Менее прочный остов образуется в случае шаровидного графита. В ряде случаев при коррозии чугуна в кислых средах водород не выделяется, а, видимо, адсорбируется графитом. В продуктах коррозии находится до 10 % углерода.

Скорость коррозии чугунов в водных средах зависит от их состава и в значительной степени от содержания кислорода. В насыщенной воздухом неподвижной морской или пресной воде скорость коррозии составляет 0,05 ... 0,1 мм/год. В «жесткой» воде скорость коррозии ниже, нежели в смягченной воде. Крайне агрессивны по отношению к чугуну шахтные воды с высоким содержанием кислот, образующихся при гидролизе железных солей сильных кислот, в основном сульфатов. Ионы железа могут действовать как эффективные деполяризаторы. В ряде случаев использование чугуна в шахтных водах недопустимо. Снижение концентрации кислорода в среде увеличивает стойкость чугунов. Однако в деаэрированных средах могут присутствовать сульфатовосстанавливающие бактерии, которые могут действовать как эффективные деполяризаторы. В такой ситуации скорость коррозии чугуна достигает 1,5 мм/год. При этом происходит интенсивное обогащение поверхности чугуна углеродом. Такой процесс иногда называют «графитовой коррозией» (графитизацией чугуна). Движение коррозионной среды интенсифицирует подвод кислорода к поверхности и тем самым способствует увеличению скорости коррозии. Турбулентный поток вызывает местную коррозию чугуна. Подземная коррозия чугунных труб зависит от электропроводности почв. Обычно считается, что почва с удельным сопротивлением более 3000 Ом.см не агрессивна. При уменьшении удельного сопротивления агрессивность почвы быстро повышается. В неагрессивных почвах влажность составляет менее 20 %. Скорость общей коррозии в почве близка к 0,1 г/(м<sup>2</sup>.сут), скорость местной коррозии до 1,75 мм/год в песчаных грунтах с удельным электрическим сопротивлением 110 Ом.см. Скорость коррозии серого чугуна в городской, промышленной и морской атмосфере близка к 1 г/(м<sup>2</sup>.сут).

Оценивая стойкость чугунов в кислых средах в первом приближении, следует придерживаться следующего пра-

вила. Для того чтобы скорость коррозии в аэрированных средах не превышала 0,25 мм/год, суммарная концентрация кислот не должна превосходить 0,001 моль/л. Это положение справедливо и в случае органических кислот.

В слабых растворах щелочей чугун стоек при температурах до 100 °С. При концентрации щелочи выше 30 % коррозия при повышенных температурах велика и сопровождается выделением водорода. Для того чтобы скорость коррозии не превосходила 0,2 мм/год, температура растворов щелочей не должна превышать 80 °С. В расплаве едкого натра (650 °С) скорость коррозии чугуна достигает 2 мм/год.

Чугун не склонен к коррозии под напряжением. При знакопеременных нагрузках предел коррозионной выносливости близок к 20 ... 40 МПа в 3 %-ном растворе хлористого натрия и к 70 ... 200 МПа в пресной воде. В атмосфере водяной пыли ингибитором коррозионной усталости чугуна является 0,25 %-ный раствор хромата калия.

Увеличение коррозионной стойкости чугуна может быть достигнуто легированием. При введении в чугун около 20 % никеля получается металл с устойчивой аустенитной структурой. Такие чугуны получили название нирезиты с пластинчатым и шаровидным графитом. Присутствие никеля в чугуне существенно снижает скорость его растворения в активном и пассивном состоянии. В морской воде скорость коррозии чугуна  $V$ , мм/год, при содержании никеля  $C$  свыше 2 %

$$\lg V = 0,9 - 0,8 \lg C.$$

В аэрированной морской воде скорость коррозии  $V$ , г/м<sup>2</sup>, и длительность испытаний  $\tau$ , ч, для нелегированного чугуна связаны следующей зависимостью:

$$V = 1,5 \cdot 10^{-4} \tau.$$

Для нирезита

$$V = 1,4 \cdot 10^{-5} \tau.$$

Аустенитные чугуны стойки в растворах органических кислот, в слабых растворах серной кислоты, в уксусной кислоте при концентрации 5 ... 50 %. Скорость коррозии

нирезита в 20 раз меньше, чем в случае нелегированного чугуна, и близка к 1 мм/год. В 5 %-ной серной кислоте скорость коррозии  $V$ , г/(м<sup>2</sup>·сут), убывает с содержанием никеля в чугуне  $C$ , %:

$$V = 3000 - 62,5C.$$

Эти зависимости справедливы до содержания никеля 16 %, с дальнейшим увеличением содержания никеля в чугуне скорость коррозии резко падает и достигает 60 г/(м<sup>2</sup>·сут) при 20 % никеля. В деаэрированной соляной кислоте при комнатной температуре скорость коррозии  $V$ , мм/год, нирезита с 13 ... 17 % никеля следующим образом зависит от концентрации кислоты  $C$ , %:

$$\lg V = -1 + \lg C.$$

В растворе гидроксида натрия скорость коррозии  $V$ , г/(м<sup>2</sup>·сут), тем ниже, чем выше содержание никеля  $C$ , %:

$$V \cong 35 - 1,5C.$$

В 74 %-ном растворе щелочи при 127 °С скорость коррозии нирезита с 30 % никеля в 20 раз ниже скорости коррозии чугуна и близка к 0,1 мм/год. В расплаве гидроксида натрия при 670 °С скорость коррозии аустенитного чугуна составила 6,6 мм/год.

При комнатной температуре в растворе большинства солей скорость коррозии аустенитных чугунов в 10 раз меньше обычных и близка к 0,1 ... 0,2 мм/год. В цитрате аммония коррозия аустенитных и обычных чугунов составляет соответственно 1,5 и 550 мм/год, в хлориде цинка при температуре кипения — 2 и 16 мм/год. В морской атмосфере коррозия  $V$ , г/м<sup>2</sup>, чугуна следующим образом зависит от времени  $\tau$ , мес.:

$$\lg V = a + b \lg \tau,$$

где  $a = 1,35$ ;  $b = 0,8$ .

При коррозии чугуна с 2 % хрома и 20 % никеля в тех же условиях  $a = 1,3$ ;  $b = 0,7$ . Для чугуна с 5 % хрома, 5 % кремния, 30 % никеля  $a = 0,8$ ;  $b = 0,75$ .

Высокохромистые чугуны содержат 25 ... 35 % хрома и 0,5 ... 2,5 % кремния. Последний вводится для улучшения технологичности металла. Эти чугуны стойки в шахтных и промышленных сточных водах. В азотной кислоте

скорость коррозии высокохромистых чугунов не превышает 0,13 мм/год, если выдерживается следующее соотношение между температурой  $t$ , °С, и концентрацией кислоты  $C$ , %:

$$t = 100 - C.$$

При температуре 100 °С и  $C \leq 60$  % скорость коррозии близка к 1,27 мм/год. Высокохромистые чугуны ни при какой температуре не стойки в серной кислоте с концентрацией свыше 10 % и растворах соляной кислоты. В щелочных средах стойкости высокохромистого и обычного серого чугуна близки. Высокохромистые чугуны не стойки в растворах хлорного железа, но достаточно устойчивы к окислению до температур 900 ... 1000 °С.

#### 16.4. Особенности защиты от коррозии в агрессивных средах

В 10 %-ной серной кислоте при комнатной температуре углеродистые, хромистые и хромоникелевые стали при стационарном потенциале находятся в активном состоянии и скорость коррозии их близка к 3 г/(м<sup>2</sup>·ч) или 3 мм/год (табл. 16.1). Лишь легирование аустенитных хромоникелевых сталей молибденом в количестве 2 ... 3 % снижает скорость коррозии до 0,1 ... 1 г/(м<sup>2</sup>·ч). С увеличением

Таблица 16.1

Скорость коррозии  $U$  сталей в 10 %-ной серной кислоте при комнатной температуре

Материал	Армко-железо $C_0 = 0$	Низкоуглеродистая сталь $C_c = 0,06$	Углеродистая сталь $C_c = 0,12$	Углеродистая сталь $C_c = 0,6$	Легированная сталь 10X14
$V$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	2,76	1,73	2,9	3,02	0,9
Материал	10X18		10X18N10T	10X18N10M2T	
$V$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	2,66		0,9 ... 2,7	0,09 ... 0,9	

Таблица 16.2

Скорость коррозии, г/(м<sup>2</sup>·ч), стали 06X18H13M3ДЗ  
в серной кислоте

t, °С	Концентрация кислоты, %				
	10	30	60	80	95
38	0,05	—	0,108	0,09	0,76
65	0,19	0,5	1,5	0,17	1,36
80	1,5	0,8	0,41	2,37	3,36
93	4,8	1,47	0,42	4,8	6,77

концентрации серной кислоты до 50 ... 80 % и температуры до 90 ... 100 °С скорость коррозии углеродистых и легированных сталей, в том числе и легированных молибденом, возрастает до 10 ... 40 г/(м<sup>2</sup>·ч). В этих условиях более стойкая — аустенитная хромоникелевая сталь марки 06X18H13M3ДЗ (табл. 16.2).

В 10 ... 50 % растворах серной кислоты вплоть до температуры кипения скорость коррозии никелевого сплава, содержащего: Мо — 32; Fe — 6; Si — 1,0; Mn — 1 %, не превышает 0,05 г/(м<sup>2</sup>·ч). При концентрации кислоты 80 ... 90 % и температуре не выше 70 °С скорость коррозии порядка 0,03 г/(м<sup>2</sup>·ч) и возрастает при температуре кипения до 27 г/(м<sup>2</sup>·ч). При температуре кипения скорость коррозии, близкую к 1 г/(м<sup>2</sup>·ч), имеют никелевые сплавы типа Хастеллой-Д (Si — 11,5; Cu — 3 ... 4,2; Fe — 0,1 ... 0,14 %) в серной кислоте (концентрация свободной SO<sub>3</sub> до 60 %). При температурах до 100 °С скорость коррозии углеродистых сталей до 1 г/(м<sup>2</sup>·ч) и при температуре кипения — 10 г/(м<sup>2</sup>·ч) и выше.

При концентрации серной кислоты до 98 % и температуры до 90 °С скорость коррозии свинца 0,1 ... 0,2 г/(м<sup>2</sup>·ч). С дальнейшим ростом концентрации кислоты и температуры скорость коррозии свинца возрастает. При концентрации кислоты 98 % и температуре 30 °С скорость коррозии титала близка к 0,01 г/(м<sup>2</sup>·ч).

В соляной кислоте при концентрации до 30 % и температуре до 80 °С скорость коррозии сталей типа антихлор

(содержащих: С — 0,5 ... 0,8; Si — 14 ... 16; Mo — 4 ... 6 %) не превышает 1,5 г/(м<sup>2</sup>·ч).

В фосфорной кислоте при концентрации до 115 % и температуре до 190 °С скорость коррозии стали 0Х23Н28М3Д3Т не превышает 1,3 г/(м<sup>2</sup>·ч), а для стали 000Х21Н21М4Б и никелевого сплава Н70М27Ф близка к 0,05 г/(м<sup>2</sup>·ч). При температурах ниже 70 °С и концентрации кислоты ниже 50 % стойки стали, содержащие 14 % Si.

Во фтористоводородной кислоте при концентрации до 40 % и температурах до 100 °С стойки: медь; алюминиевая бронза БрА10; сплав меди с 30 % никеля; никель; нихромы с 14 % хрома и 6 % железа; монель-металл (Cu — 29; Fe — 2 %; Si; Mn); кремнистый монель (Cu — 30; Si — 4; Fe — 1,5; Mn — 0,5 %).

В азотной кислоте с концентрацией менее 50 % при комнатной температуре перлитные стали находятся в активном состоянии и корродируют с высокой скоростью. При концентрации кислоты 50 ... 94 % скорость коррозии перлитных сталей близка к 0,1 г/(м<sup>2</sup>·ч). При концентрации азотной кислоты до 65 % и температурах вплоть до температуры кипения скорость коррозии хромистых сталей с содержанием хрома 13 ... 18 % не превышает 1 г/(м<sup>2</sup>·ч). У сталей, содержащих 14 ... 16 % кремния, при концентрации азотной кислоты до 99,6 % при температуре кипения скорость коррозии ниже 1 г/(м<sup>2</sup>·ч).

Аустенитная хромоникелевая сталь 08Х18Н10Т стойка в растворах азотной кислоты до концентрации 99 % и при температурах вплоть до кипения. В растворах азотной кислоты с концентрацией 20 ... 50 % сплавы алюминия стойки при температуре ниже 40 °С.

В высококонцентрированной азотной кислоте (2 ... 5 % воды), содержащей 16 ... 20 % двуокиси азота, при температурах до 150 °С скорость коррозии стали с 14,5 % кремния не превышает 1 г/(м<sup>2</sup>·ч). В смеси серной (до 58 %) и азотной (до 65 %) кислот при температурах до 110 °С стойки аустенитные хромоникелевые стали 08Х18Н10Т.

Для защиты оборудования, эксплуатирующегося в кислых средах, широко применяют неметаллические материалы различного состава. В ряде случаев целесообразно применение электрохимической защиты. Стойкости различных металлических и неметаллических ма-

Растворы для травления перлитных сталей при температуре 30 ... 60 °С за 20 ... 60 мин

Назначение раствора	Кислота концен-трация г/л	Ингибитор концен-трация г/л
Снятие тонкого слоя окалины	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ρ=1,84), 100 .. 125	КС, 2 ... 3
То же	HCl (ρ=1,19), 75 .. 100	КС, 2 ... 3
Снятие тонкого слоя окалины и ржавчины	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ρ=1,84), 10 ... 80	ПБ-5 или МН-10, 15 ... 20
Снятие ржавчины без нарушения полировки	HCl (ρ=1,19), 200	ПБ-5 или МН-10, 15 ... 20

териалов в кислых средах приведены в литературных источниках [1].

При травлении сталей и изделий из них применение ингибиторов уменьшает потери металла и подавляет процесс наводороживания. Ингибиторы, используемые при травлении, приведены в табл. 16.3. Выбор ингибиторов для защиты от коррозии металлов в различных средах можно осуществить, руководствуясь соответствующими источниками [2]. В перекиси водорода устойчивость многих металлов недостаточна. Исследование окисляемости углеродистых сталей в растворах перекиси водорода показало, что на поверхностях образцов из стали 45, полностью или частично погруженных в 5 ... 85 %-ные растворы перекиси водорода, через 4 ... 72 ч появляется налет продуктов коррозии. Наблюдаемое увеличение скорости коррозии на границе «воздух — раствор» согласно теории электрохимической коррозии объясняется функционированием пар неодинаковой аэрации. Такая коррозия в условиях эксплуатации развивается при недостаточной промывке и сушке внутренней поверхности узлов оборудования. Сохранение раствора перекиси водорода в застойных зонах способствует локализации процесса коррозии.

Ускорение процессов коррозии при взаимодействии металла с растворами перекиси водорода происходит в результате воздействия на металл атомарного кислорода,

выделяющегося при разложении перекиси водорода. Продукты коррозии на поверхности металла, в свою очередь, вызывают интенсификацию разложения перекиси водорода.

Опыты показали, что образцы проволоки из стали 45 массой 5 г с поверхностным налетом коррозии, помещенные в 80 %-ный раствор перекиси водорода, повышают скорость разложения перекиси водорода в  $2,65 \cdot 10^5$  раз. Соответственно повышается и скорость коррозии стали. Следовательно, контакт растворов перекиси водорода со стальными деталями конструкций недопустим, и углеродистые стали нельзя применять для изготовления элементов оборудования, предназначенных для хранения и транспортирования растворов перекиси водорода, так как продукты коррозии являются катализаторами разложения перекиси водорода.

Для защиты оборудования, эксплуатирующегося при контакте с перекисью водорода, необходимо использовать высоколегированные стали и исключить возможности герметизации емкостей, содержащих продукт.

### Список литературы

1. Коррозия и защита химической аппаратуры. Справочник. Л.: Химия, 1970. Т. 4. 432 с.
2. Робинсон Д. С. Ингибиторы коррозии. М.: Металлургия, 1983. 272 с.
3. Юрченко Ю. Ф., Агапов Г. И. Коррозия сварных соединений в окислительных средах. М.: Машиностроение, 1976. 150 с.

## Глава 17

### Защита от коррозии при сварке

#### 17.1. Особенности коррозионных разрушений сварных соединений

Виды и особенность коррозионных разрушений, сопротивляемость коррозии сварных соединений и конструкций определяются свойствами основного и сварочного материалов, напряженным состоянием элементов конструкции, агрессивностью коррозионной среды и условиями взаимодействия сварных соединений со средой.

выделяющегося при разложении перекиси водорода. Продукты коррозии на поверхности металла, в свою очередь, вызывают интенсификацию разложения перекиси водорода.

Опыты показали, что образцы проволоки из стали 45 массой 5 г с поверхностным налетом коррозии, помещенные в 80 %-ный раствор перекиси водорода, повышают скорость разложения перекиси водорода в  $2,65 \cdot 10^5$  раз. Соответственно повышается и скорость коррозии стали. Следовательно, контакт растворов перекиси водорода со стальными деталями конструкций недопустим, и углеродистые стали нельзя применять для изготовления элементов оборудования, предназначенных для хранения и транспортирования растворов перекиси водорода, так как продукты коррозии являются катализаторами разложения перекиси водорода.

Для защиты оборудования, эксплуатирующегося при контакте с перекисью водорода, необходимо использовать высоколегированные стали и исключить возможности герметизации емкостей, содержащих продукт.

## Список литературы

1. Коррозия и защита химической аппаратуры. Справочник. Л.: Химия, 1970. Т. 4. 432 с.
2. Робинсон Д. С. Ингибиторы коррозии. М.: Металлургия, 1983. 272 с.
3. Юрченко Ю. Ф., Агапов Г. И. Коррозия сварных соединений в окислительных средах. М.: Машиностроение, 1976. 150 с.

## Глава 17

### Защита от коррозии при сварке

#### 17.1. Особенности коррозионных разрушений сварных соединений

Виды и особенность коррозионных разрушений, сопротивляемость коррозии сварных соединений и конструкций определяются свойствами основного и сварочного материалов, напряженным состоянием элементов конструкции, агрессивностью коррозионной среды и условиями взаимодействия сварных соединений со средой.

Механизм коррозионных разрушений сварных соединений определяется приложением энергии в месте соединения: тепловой энергии при сварке термического класса (дуговой, газовой, электрошлаковой, электронно-лучевой, лазерной, плазменно-лучевой); давления и тепловой энергии при сварке термомеханического класса (контактной, диффузионной, дугопрессовой, газопрессовой и др.); механической энергии и давления при сварке механического класса (холодной, взрывом, магнитно-импульсной, ультразвуковой, трением). При этом происходят: необратимые физико-химические изменения металла в зоне соединения вследствие процессов плавления и кристаллизации; полиморфные превращения; распад пересыщенных твердых растворов; старение, рекристаллизация; усложнение напряженного состояния в связи с возникновением собственных напряжений и деформаций.

Поэтому сварное соединение представляет собой сложную физико-химическую, механическую и электрохимическую макро- и микрогетерогенную систему со следующими характерными видами неоднородности: структурно-химической макро- и микронеоднородностью зон (основной металл, литой металл шва, переходные зоны термического и термомеханического влияния и т. д. в пределах каждой зоны); неоднородностью напряженного состояния — собственного (остаточные сварочные напряжения и пластические деформации) и от внешней нагрузки; геометрической неоднородностью, обусловленной наличием технологических концентраторов (граница шва и основного металла, дефекты формы шва — подрезы, непровары и др.) и конструктивных концентраторов, определяемых типом сварного соединения [1].

Таким образом, сварные соединения характеризуются неоднородностью физических, механических и электрохимических свойств перечисленных зон.

Сварные соединения с наименьшей концентрацией напряжений — это стыковые соединения.

Электронные потенциалы, характеризующие электрохимическую неоднородность зон сварных соединений, приведены в табл. 17.1. В зависимости от характеристик систем «металл — напряженное состояние — среда» и неоднородности сварного соединения имеют место

Таблица 17.1

Электродные потенциалы различных зон сварных соединений в 3 %-ном растворе NaCl

Материал	Способ сварки	Электродный потенциал мВ		
		Основной металл	Сварной шов	Зона термического влияния
Стали низкоуглеродистые низколегированные: 09Г2С 17Г2С1 17Г2СФ	Ручная, дуговая, электрод типа Э55	-460	-540	-480
		-500	-540	-550
		-455	-540	-485
Коррозионно-стойкие стали: 12Х18Н10Т 10Х14АГ15	Аргонодуговая Ручная без присадки, электроды ОЗЛ8	+137	+108	+75
		-170	-165	-250
Алюминиевые сплавы АМг6 АМг62	Аргонодуговая без присадки	-492	-514	-567
		-680	-700	-880
Технический титан BT1-1 Цирконий Тантал Ниобий	Аргонодуговая без присадки	-125	-180	-140
		-455	-393	-446
	Электронно-лучевая	-180	-240	-212
		-241	-255	-280

различные виды коррозионных разрушений сварных соединений (рис. 17.1).

Оценка сопротивляемости сварных соединений коррозионному разрушению предусматривает определение материального эффекта коррозии и изменения свойств соединения под действием среды. Ее производят с помощью гравиметрических, профилографических, механических при растяжении и изгибе; электрохимических, физических, металлографических и других методов

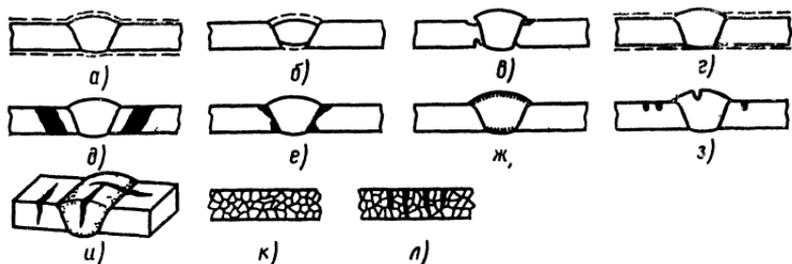


Рис. 17.1. Виды коррозионных разрушений сварных соединений:

*а ... г* — общая коррозия (равномерная сварного соединения — *а*, сосредоточенная на шве — *б*, то же, на основном металле — *в*, в зоне термического влияния — *г*);

*д ... з* — местная коррозия (межкристаллитная в зоне термического влияния — *д*, то же, на шве — *ж*, в зоне сплавления, ножевая — *е*, точечная — *з*);

*и ... л* — коррозионные растрескивание и усталость

испытаний с учетом собственных напряжений и внешних нагрузок. Сопротивляемость разрушению оценивают изменением свойств основного металла и сварного соединения. Показатели коррозии приведены в табл. 17.2. Методы испытания сварных соединений можно классифицировать следующим образом.

1. По целевому признаку:

испытания для обоснованного выбора материала конструкции и технологии изготовления сварного изделия и для выявления механизма разрушения сварных соединений;

экспертные исследования для выяснения причин отказов конкретных конструкций.

2. По типу испытываемого объекта:

сравнительные испытания образцов;

модельные испытания сварных элементов, узлов и макетов, имеющих технологическое и конструктивное подобие изделию; натурные испытания сварных конструкций.

3. По виду напряженного состояния:

с собственным полем напряжений;

с напряжениями от внешней нагрузки (постоянная деформация, постоянная нагрузка, заданная скорость деформации, одноосные, двухосные напряжения, растяжение, изгиб, кручение);

с суммарным напряженным состоянием от внешней нагрузки и собственных напряжений;

Таблица 17.2

Показатели и основные виды коррозионных разрушений сварных соединений

Тип коррозионного разрушения (преобладающий отказ)	Основные методы и способы оценки коррозии	Показатель коррозии
Сплошная (общая) коррозия	Гравиметрический — определение изменения массы Профилографический — определение глубины коррозии Механический — определение изменения механических свойств при растяжении при изгибе Электрохимический — определение поляризованных кривых, потенциалов, токов коррозии	$q$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч) $h$ , мм/год $\sigma$ , кгс/мм <sup>2</sup> ; $\delta$ , % $P$ , кгс; $\alpha$ , ° $E$ , мВ $i$ , мА
Местная коррозия: межкристаллитная и избирательная  язвенная и точечная	Механический: при растяжении, при изгибе. Определение: глубины поражения — металлографическим и профилографическим способом. Определение: глубины; времени до появления поражения; числа коррозионных центров	$\sigma$ , кгс/мм <sup>2</sup> ; $\delta$ , % $P$ , кгс, $\alpha$ , ° $h$ , мм/год  $h$ , мм $t$ , ч  $n$
Коррозионная усталость: статическая (коррозионное растрескивание)  повторно-статическая и циклическая	Определение: времени и скорости растрескивания значения критических (пороговых) напряжений коэффициента интенсивности напряжений условного предела коррозионно-циклической прочности числа циклов до разрушения коэффициент интенсивности напряжений скорость роста трещин	$t$ , ч; $1/t$ , 1/год, $1/\text{ч}$ $\sigma_{кр}$ , кгс/мм <sup>2</sup>  $K_{Isc}$ , кгс/мм <sup>3/2</sup> $\sigma_N$ , кгс/мм <sup>2</sup> $N_p$ , цикл  $K_{fh}$ , кгс/мм <sup>3/2</sup> $dl/dN$ , мм/цикл

Условия для ускоренных испытаний  
на коррозионное растрескивание

Материал	Условия испытаний	Примечания
Углеродистые, низколегированные и легированные конструкционные стали	3 % NaCl по ГОСТ 4233—77, $T = 295 \text{ K}$ , $t = 960 \text{ ч}$ . 3 % NaCl + 1 % FeCl <sub>3</sub> + 0,5 % NaF, pH = 3, $T = 295 \text{ K}$ , $t = 960 \text{ ч}$ . Методы А, Д, Е по ГОСТ 9.012—73	Различные морские условия
	Методы А, Б, В, Г по ГОСТ 9.012—73. Методы по ГОСТ 9.012—73: метод Г (72 ч) + Е (96 ч), всего 1500 ч (8 циклов); в методе Е — 0,001 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 3	Сельская и промышленная атмосфера
	5 % NaCl + 0,5 % CH <sub>3</sub> COOH (насыщенный сероводородом), $T = 295 \text{ K}$ , $t = 700 \text{ ч}$	Сероводородсодержащие среды
	40 % NaOH по ГОСТ 4328—66 при температуре кипения, $t = 3000 \text{ ч}$	Щелочные и нитратные среды
57 % Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (по ГОСТ 4142—77) + 6 % NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (по ГОСТ 22867—77), температура кипения, $t = 3000 \text{ ч}$		
Высокопрочные стали	По ГОСТ 9.903—81 По ГОСТ 9.012—73	Различные атмосферные и морские условия

Продолжение табл. 17.3

Материал	Условия испытаний	Примечания
Коррозионно-стойкие стали аустенитного, аустенитно-ферритного и ферритного класса	42 % $MgCl_2$ , pH = 6, температура кипения, $t = 3000$ ч	Хлоридные среды
	$H_2O$ по ГОСТ 6709—72, $T = 574$ К, $t = 3000$ ч	Вода высоких температур
Алюминиевые сплавы	По ГОСТ 9.019—74 По ГОСТ 9.012—73 5 % $NaCl + 0,5$ % $CH_3COOH$ (насыщенный сероводородом), $T = 295$ К, $t = 700$ ч	Различные атмосферные и морские условия. Сероводородсодержащая среда
Магниевые сплавы	По ГОСТ 9.019—74	Различные атмосферные условия
Медь и медные сплавы	$NH_3$ по ГОСТ 3760—79, $T = 295$ К, $t = 3000$ ч	Аммиачные среды
Титановые сплавы	$10^{-2}$ моль/л $HCl$ , 0,1 % $H_2O$ в растворе $CH_3OH$ , $T = 290$ К, $t = 100$ ч. 2,5 % $Br$ , 15 % $H_2O$ в растворе $CH_3OH$ , $T = 290$ К, $t = 100$ ч	Раствор хлоридов в обезвоженном метаноле
	По ГОСТ 9.903—81 По ГОСТ 9.012—73	Различные атмосферные и морские условия
<p>Примечания: 1. Сварные соединения испытываются при тех же условиях электрохимической поляризации, что и контролируемая сварная конструкция.</p> <p>2. Все растворы, кроме специально оговоренных, готовятся на дистиллированной воде по ГОСТ 6709—72.</p>		

Таблица 17.4

Ориентировочная коррозионная стойкость и коэффициент относительной стойкости металла и сварных соединений

Материал	Коррозионная среда	Общая коррозия		Местная коррозия		Коррозионное растрескивание			Основной вид разрушения сварного соединения
		Стойкость основного металла, балл	$q_M/q_e$ ( $h_M/h_c$ )	Стойкость основного металла	$h_M/h_c$ ( $\sigma_M/\sigma_c$ )	Стойкость основного металла	$\tau_c/\tau_M$	$\sigma_{II}/\sigma_{II}$	
Низкоуглеродистая сталь типа Ст3	Атмосфера: природная	3 ... 5	0,6 ... 0,9	С	1	С	—	—	ОК
	промышленная	6 ... 7	0,6 ... 0,9						
	Вода пресная	5 ... 6	0,6 ... 0,8						
	морская	6 ... 8	0,4 ... 0,7						
	Природные среды с сероводородом	4 ... 8	0,6 ... 0,8						
	Горячие щелочные растворы	3 ... 4	0,8 ... 1,0						
Коррозионно-стойкие хромоникелевые стали типа 12Х18Н10Т	Природная атмосфера	2 ... 3	0,3 ... 0,5	Возможна ТК ТК	0,2 ... 0,9	С	—	—	С
	Морская вода	4 ... 5	1						ТК
	Азотная кислота 65 %-ная (кипение)	5	0,2 ... 1						МКК

	Азотная кислота 98 %-ная (20 °С)	2 ... 3	1	С	1		—	—	МКК, НК
	Соляная кислота 20 %-ная (5 °С)	6 ... 7	0,5	ТК	0,3	—			ОК, МК
	42 %-ный раствор MgCl <sub>2</sub> (кипение)	—	—	—	—	КР	0,05 ... 0,5	0,8	КР
Алюминий и его сплавы типа АМг6	Атмосфера: природная	4 ... 5	0,3 ... 0,5	Возможна ТК То же С	1	С	1	1	ТК
	промышленная	4 ... 5	1						МК
	Азотная кислота 98 %-ная (20 °С)	4 ... 5	1						
	Морская вода, раствор 3 %-ный NaCl	4 ... 6	0,5 ... 1	Возможна ТК		Возможно ТК	0,2 ... 0,8	0,8... 1	ТК, ОК, КР
Титан и его сплавы	Природная атмосфера и пресная вода	1		С					Совершенно стоек
	Морская вода		1		1	С	1	1	Возможна КУ
	Азотная кислота 65 %-ная (кипение)	4 ... 5		Возможна					
	Соляная кислота 20 %-ная (50 °С)	6	0,7	МКК		Возможно КР	0,1 ... 1	0,2 ... 0,4	МКК, КР, ОК, КР
<p>Пр и м е ч а н и е. С — стоек, МКК — межкристаллитная коррозия; ТК — точечная коррозия; КР — коррозионное растрескивание; КУ — коррозионная усталость.</p>									

с концентраторами, без концентраторов.

4. По типу испытательных сред:

для ускоренных испытаний;

производственные.

5. По показателям сопротивляемости разрушению в зависимости от вида коррозионного разрушения (табл. 17.2 ... 17.4) [2, 3].

### **17.2. Методы защиты сварных соединений от коррозии**

Сопротивляемость сварных соединений коррозии повышают улучшением качества основного металла и сварочных материалов, снижением напряженного состояния в сварном соединении и конструкции; уменьшением степени агрессивного воздействия среды или изоляцией сварного соединения от среды; сочетанием этих вариантов.

Применяют общие и специальные методы повышения стойкости металлических конструкций, учитывающие особенности сварных соединений и технологию производства сварных конструкций (табл. 17.5).

Общие методы включают: выбор и разработку новых свариваемых коррозионно-стойких конструкционных материалов, отвечающих требованиям технологической и эксплуатационной прочности; рациональное конструирование, технологию изготовления и эксплуатацию сварного изделия; применение защитных покрытий — металлических (путем химической и электрохимической обработки поверхности), неметаллических органических и неорганических; применение методов торможения коррозии — обработка среды, ингибирование, электрохимическая защита.

В данном разделе рассмотрены специальные методы защиты сварных соединений против сплошной, местной коррозии и коррозионного растрескивания.

Особенности сплошной неравномерной электрохимической коррозии сварных соединений связаны с электрохимической неоднородностью двух видов: макронеоднородностью, обусловленной различием химического состава и структуры в разных зонах сварного соединения; микронеоднородностью, обусловленной структурой и химической неоднородностью в пределах каждой зоны

Таблица 17.5

**Специальные способы повышения стойкости  
сварных соединений и конструкций**

Стадия изготовления	Способ повышения коррозионной стойкости металла сварных соединений путем регулирования химического состава и структуры	Способ снижения напряженного состояния в сварных соединениях
До сварки	<p>Выбор оптимального состава и улучшение свойств основного металла перед сваркой</p> <p>Регулирование химического состава и структуры шва: подбор рациональных присадочных материалов, проволок, покрытий, флюсов, защитных газов и др.; рациональная конструкция шва</p>	<p>Рациональное конструирование сварных соединений и узлов: правильный расчет; исключение конструктивных концентраторов напряжений; избежание наложения швов в высоконапряженных зонах конструкции; уменьшение жесткости схемы и размеров зон остаточных напряжений</p> <p>Уменьшение общей и местной напряженности: сварка без технологических концентраторов напряжений; рациональная последовательность наложения швов</p>
При сварке	<p>Регулирование термомодеформационного цикла сварки и условий кристаллизации: применение рационального метода, способа и режима сварки по погонной энергии и степени концентрации источника тепла; применение тепловых способов регулирования: дополнительный, предварительный, сопутствующий, последующий подогрев или охлаждение при сварке; специальные методы: применение присадочных материалов с развитой поверхностью, ультразвуковая обработка, электромагнитное перемешивание</p>	
После сварки	<p>Улучшение свойств и снятие остаточных сварочных напряжений и деформаций термической, механической, термомеханической, механотермической, ультразвуковой и другими видами обработки.</p> <p>Создание сжимающих напряжений на поверхности</p>	

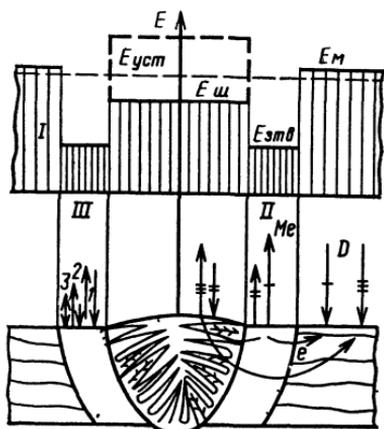


Рис. 17.2. Схема электрохимической неоднородности и коррозии сварного соединения:

*I* — схематическое распределение начальных макропотенциалов в сварном соединении  $E_{ш}$  — электродный потенциал шва,  $E_{зтв}$  — электродный потенциал зоны термического влияния,  $E_m$  — электродный потенциал основного металла,  $E_{уст}$  — установившийся стационарный потенциал поляризованной системы «шов — зона термического влияния — основной металл» *II* — принципиальная схема макроэлектрохимической коррозии макропара «основной металл — зона термического влияния», макропара «зона термического влияния — шов», макропара «основной металл — шов с зоной термического влияния», *III* — схема саморастворения *1* — гетерогенный механизм электрохимической коррозии, *2* — гомогенный механизм электрохимической коррозии *3* — химическая коррозия

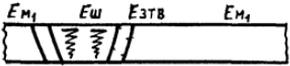
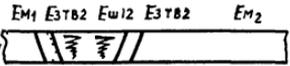
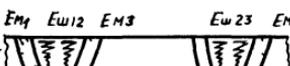
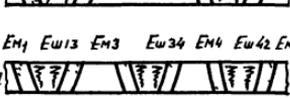
(рис. 17.2). Поэтому сварное соединение представляет сложную многоэлектродную короткозамкнутую электрохимическую систему, характерными микроэлектродами которой являются шов, зона термического влияния с серией переходных структур, основной металл.

Возможны различные соотношения между электродными потенциалами различных зон и различная стойкость этих зон против коррозии. Более сложная система начальных электродных потенциалов имеет место в сварных соединениях разноименных сплавов разных структурных классов на основе определенного базового элемента и разнородных металлов и сплавов (табл. 17.6).

Макронеоднородность оценивается по значению средних электродных потенциалов  $E$  каждой зоны сварного соединения, микронеоднородность — по значению электродных потенциалов  $E_i$  в пределах каждой зоны. Показателем макроэлектрохимической неоднородности сварного соединения является разность начальных потенциалов  $\Delta E$  между зонами. Показателем микронеоднородности каждой зоны служит разброс начальных потенциалов  $\Delta E_i = E_{i, \max} - E_{i, \min}$  в пределах каждой зоны. Коррозия сварного соединения в целом или какой-либо его зоны зависит от общих и локальных потенциалов, соотношения площадей анодных и катодных зон и поляризуемости. Чем отрицательнее потенциалы

Таблица 17 6

Виды макроэлектрохимической неоднородности сварных соединений

Вид сварного соединения	Схема соединения	Пример
<p>Сварные соединения металлов и сплавов одного структурного класса (I)                      Сварные соединения сплавов разных структурных классов (II)                      Сварные соединения разнородных металлов и сплавов, без промежуточных покрытий и вставок (III)                      с промежуточным покрытием (IV)                      с одной промежуточной вставкой (V)                      с двумя промежуточными вставками (VI)</p>		<p>СтЗсп (<math>M_1</math>) +                      + СтЗсп (<math>M_1</math>)</p>
		<p>СтЗсп (<math>M_1</math>) +                      + 12Х18Н10Т (<math>M_2</math>)</p>
		<p>СтЗ (<math>M_1</math>) + Cu (<math>M_2</math>)</p>
		
		
		<p>T1 (<math>M_1</math>) +                      + АМг6 (<math>M_2</math>)                      через Al (Mg)                      Та (<math>M_1</math>) + Cu (<math>M_2</math>)                      через БрБ2 (<math>M_3</math>)</p> <p>T1 (<math>M_1</math>) +                      + 12Х18Н10Т (<math>M_2</math>)                      через Nb (<math>M_3</math>) +                      + БрБ2 (<math>M_4</math>)</p>

и больше их разность, тем, как правило, больше скорость коррозии. В зависимости от значений  $\Delta \bar{E}$  и  $\Delta E_i$  возможны следующие характерные случаи общей коррозии сварных соединений: а)  $\Delta \bar{E} \geq 0$ ,  $\Delta E_i \rightarrow 0$  — коррозия преимущественно по макрогетерогенно-электрохимическому механизму, определение  $\bar{E}$  и  $\Delta \bar{E}$  позволяет в первом приближении судить о неустойчивости различных зон и всего соединения в целом; б)  $\Delta \bar{E} \rightarrow 0$ ,  $\Delta E_i \geq 0$  — коррозия

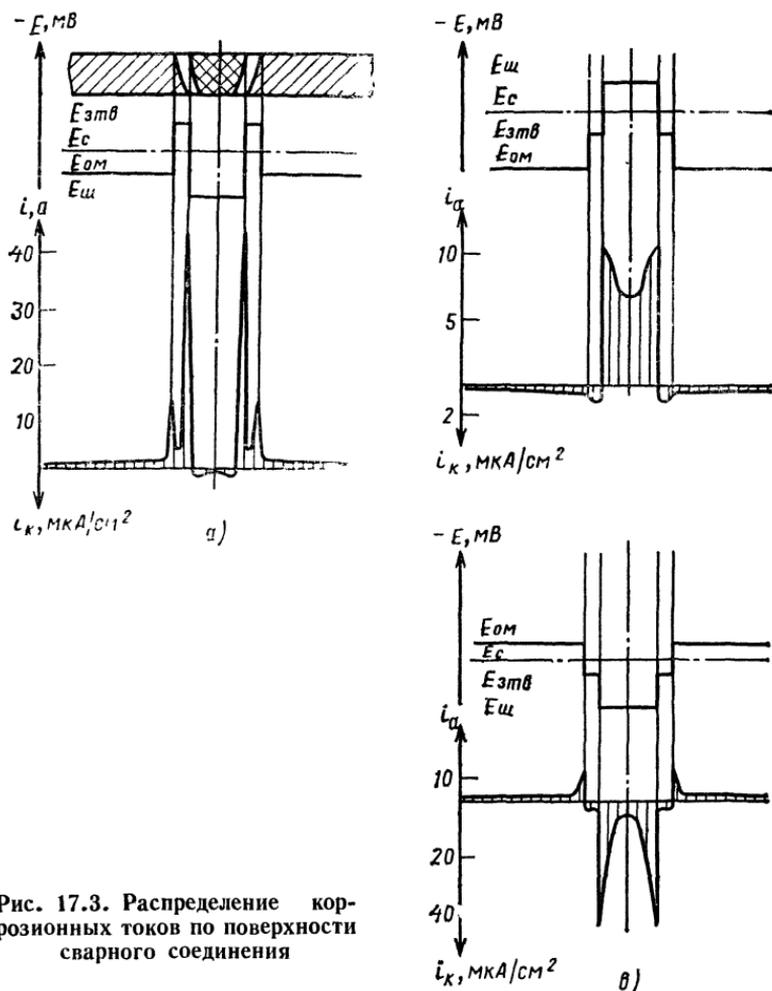


Рис. 17.3. Распределение коррозионных токов по поверхности сварного соединения

преимущественно по микроэлектрохимическому механизму (саморастворение зон); в)  $\Delta \bar{E} \triangleright 0$ ,  $\Delta \bar{E}_i \triangleright 0$  — смешанный механизм, наиболее общий случай.

В связи с электрохимической неоднородностью распределение коррозионных токов в сварном соединении весьма неоднородно (рис. 17.3, табл. 17.7) и существенно зависит

Таблица 17.7

Электрохимические характеристики сварных соединений при различной площади анода  $\eta$ 

Характеристика сварного соединения	$\eta$	Зоны сварных соединений	$E$ , мВ	Плотность тока мкА/см <sup>2</sup>					$P_{I_1}$	$P_{I_K}$
				$i_{cp}$	$i_{a_0}$	$i_K$	$i_a \max$	$i_a \min$		
Сталь 15ХМ Электрод ОЗЛ-8 $E_0 = -367$ мВ	0,003	Ш	-300	0,06	—	0,16	—	—	0,018	4,02
		ЗТВ	-380	0,25	7	—	42	4		—
		ОМ	-360	0,14	—	0,16	—	—		0,42
Сталь 15ХМ Электрод АНЖР $E_0 = -440$ мВ	0,010	Ш	-650	0,21	3,4	—	12	6,5	0,590	—
		ЗТВ	-400	0,40	—	0,245	—	—		1,56
		ОМ	-360	0,14	—	0,245	—	—		3,12
Сталь Х17Н13М3Т Электродная проволока СПХНМФ $E_0 = -300$ мВ	0,900	Ш	+30	0,35	—	31	—	—	—	0,101
		ЗТВ	-295	0,85	—	31	—	—		0,002
		ОМ	-350	2,30	3,1	—	11	—		0,154

Примечания: 1. Ш — металл шва; ОМ — основной металл; ЗТВ — зона термического влияния;  $E$  — стационарный потенциал электродов системы;  $E_0$  — установившийся потенциал системы;  $i_{cp}$  — ток саморастворения электрода;  $i_{a_0}$  — ток растворения анодного участка системы;  $i_K$  — средний ток на катодных участках системы;  $i_a \max$  — максимальный анодный ток электрода;  $i_a \min$  — минимальный коррозионный ток анода

2. Значения  $E$ ,  $E_0$ ,  $i_{cp}$ ,  $i_K$ ,  $i_{a_0}$  получены из коррозионных диаграмм систем.

от доли площади анода  $\eta$  в общей эффективной площади макроповерхности:

$$\eta = S_a / (S_a + S_k),$$

где  $S_a$  и  $S_k$  — соответственно площади анода и катода.

В сварных соединениях сталей средних толщин увеличение размеров катода более чем на 120 мм (когда шов — анод) и размеров анода более чем на 80 мм (когда шов — катод) не оказывают существенного влияния на коррозионный ток в условиях неподвижного электролита. Для оценки стойкости сварных соединений против сплошной коррозии (гравиметрическими, профилографическими методами) рекомендуется параллельно испытывать образцы (рис. 17.3):

*a* — из основного металла; *b* — сварной, содержащий шов и зону термического влияния (зтв); *в* — сварной с зоной термического влияния и основным металлом. Размер образца следует выбирать из условия

$$F_{об} = (5 \dots 10) (F_{ш} + F_{зтв}),$$

где  $F_{об}$  — общая площадь образца (обычно 50 × 25, 70 × 25 мм для тонколистовых металлов);  $F_{ш}$ ,  $F_{зтв}$  — соответственно площадь шва и зоны термического влияния.

Сплошная коррозия характерна для сварных соединений и конструкций из углеродистых и низколегированных сталей в большинстве природных сред (атмосфере, водных средах, почве) (табл. 17.8), сплавов в различных технологических средах.

Стойкость сварных соединений против сплошной неравномерной коррозии повышают с помощью обеспечения катодности соединения по сравнению с основным металлом (анодом) и минимальной разности потенциалов, т. е.

$$E_{ш}, E_{зтв} \geq E_m, \Delta E \rightarrow \min, \Delta E_i \rightarrow \min.$$

Эти условия определяются правильным выбором сварочных присадочных материалов, конструкции шва, доли участия в формировании шва основного и присадочного материалов, методов и режимов сварки. Изменение технологии сварки плавлением относительно мало влияет на коррозионные свойства термически стабильных материалов, но может оказать существенное влияние на свой-

Таблица 17.8

Средняя скорость коррозии основного металла и сварных соединений в некоторых коррозионных средах, мм/год

Среда	Материал	Метод сварки	Скорость коррозии	
			Сварное соединение	Основной металл
Городская атмосфера (испытания 4 года)	СтЗсп	Ручная Под флюсом АН348 В CO <sub>2</sub>	0,044 0,046	0,027
	АМг6Н	Аргонодуговая	0,041 0,051	
Водопроводная вода (испытания 1 год)	Сталь 20: без покрытия с цинковым покрытием	Ручная В CO <sub>2</sub>	0,140 0,090	
		Ручная В CO <sub>2</sub>	0,005 0,004	
Морская вода (испытания 1 год в Черном море)	Ст4с	Ручная	0,100	0,150
	09Г2 10ХСНД	В CO <sub>2</sub>	0,300	0,200

\* Ручная дуговая сварка производилась электродом УОНИ-13/45; в среде CO<sub>2</sub> — проволокой Св-08Г2С.

ства нестабильных, чувствительных к термомодеформационному циклу сварки материалов.

На рис. 17.4 приведена принципиальная зависимость сопротивляемости коррозии от скорости охлаждения металла сварного соединения, зависящей от условий сварки

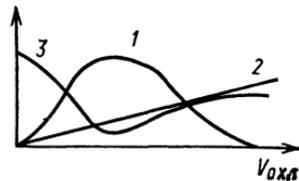


Рис. 17.4. Влияние скорости охлаждения: 1 — на степень неоднородности металла; 2 — на структурную неравномерность и 3 — на сопротивляемость коррозии

и определяющей неоднородность металла, главным образом, микрохимическую и его структурную неравномерность, в частности, при образовании структур закалочного типа. Метастабильные сплавы (высокопрочные алюминиевые сплавы, высоколегированные стали, циркониевые сплавы и др.) для повышения стойкости сварных соединений против коррозии требуют оптимальных видов и параметров режима сварки и послесварочной обработки.

Пределы регулирования затрат теплоты и скорости охлаждения путем изменения параметров режима сварки ограничены, поэтому повышения коррозионной стойкости можно достигнуть применением сварки: диффузионной, холодной давлением, взрывом.

Для обеспечения высокой коррозионной стойкости следует выдержать принцип коррозионной совместимости свариваемых и сварочных материалов, который заключается в таком их выборе, при котором выполняется условие:

$$k = \frac{V_a}{V_m}, \quad \text{при } V_c \rightarrow \min, \quad k \leq k_{\text{доп}},$$

где  $k$  — показатель коррозионной совместимости, характеризующий отличие скорости коррозии анодного участка  $V_a$  соединения от скорости коррозии основного металла ( $V_m$ );  $k_{\text{доп}}$  — допустимое (нормативное) значение показателя;  $V_c$  — скорость коррозии соединения в целом.

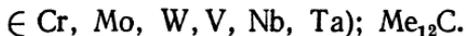
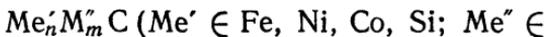
Коррозионная совместимость выполняется при оптимальных сочетаниях электрохимических параметров соединения, когда

$$\Delta E \rightarrow \min, \quad \eta \rightarrow \max.$$

### **17.3. Защита сварных соединений от локальных видов коррозии**

Локальные (местные, избирательные) виды коррозии характерны для сварных соединений высоколегированных сталей и сплавов цветных металлов в средах, где металл находится в пассивном или пассивно-активном состояниях. Наиболее опасный ее вид — межкристаллитная коррозия. Межкристаллитная коррозия, связанная со структурными изменениями в сталях, при нагреве до кри-

тических температур характерна: для аустенитных сталей 450 ... 900 °С, для высокохромистых ферритных свыше 900 °С. Разрушение в сварных соединениях аустенитных сталей развивается в трех характерных зонах: в зоне термического влияния, нагреваемой при сварке до 500 ... 900 °С; в сварном шве и вблизи линии сплавления в узкой околшовной зоне, нагреваемой до температур свыше 1200 ... 1250 °С (ножевая коррозия). Преимущественное разрушение границ зерен (точнее приграничных зон) обусловлено электрохимической неоднородностью металла и напряжениями II рода, возникающими при определенных для каждого сплава температурно-временных условиях в связи с выделением избыточных фаз. Если избыточные фазы образуют протяженные цепочки по границам зерен, то коррозионное разрушение приобретает чрезвычайно опасный межкристаллитный характер. Наиболее характерные избыточные фазы коррозионно-стойких сталей, практически постоянно в них присутствующие, — это карбиды. В зависимости от химического состава стали и условий термического воздействия на них образуются карбидные фазы следующих типов:  $MeC$  ( $Me \in Ti, Zr, Nb, Ta, W$ );  $Me_2C$  ( $Me \in W, Mo$ );  $Me_3C$  (на основе железа);  $Me_7C_3$  и  $Me_{23}C_6$  (на основе хрома);



Наряду с карбидными возможно образование других фаз, представляющих собой соединения компонентов стали с неметаллами (нитриды, карбонитриды, сульфиды, бориды и др.), а также интерметаллидных фаз ( $\sigma$ ,  $\chi$ ), ряд фаз типа Лавеса ( $Fe_2Mo$ ,  $Fe_2W$ ,  $Fe_2Nb$ ), упрочняющих фаз ( $Me_3Ti$ ,  $Me_3Al$ ) и др. Принципиальная схема влияния температурно-временных условий на выделение карбидов и межкристаллитную коррозию, сварных соединений показана на рис. 17.5.

Преимущественное выделение карбидов типа  $Me_{23}C_6$  (кривая 1) происходит при температурах  $\leq 850$  °С.

Ножевая коррозия связана с выделением цепочки карбидов стабилизирующих элементов (MC) под действием высоких температур  $> 1200 \dots 1250$  °С по границам зерен околшовной зоны. Так как скорость коррозии (кипящая

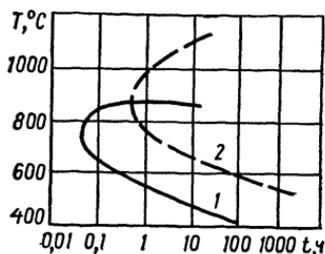


Рис. 17.5. Границы выделения карбидов у сталей типа 12X18H10T, нагретых до 1250 °С в зависимости от температурно-временных условий: 1 — типа  $Me_{23}C_6$  и 2 — MC

56 %-ная  $HNO_3$ ) карбида титана примерно в  $10^3$  раз, а карбида ниобия в 3 ... 4 раза больше, чем скорость коррозии стали, то происходит избирательное растворение частиц карбидов, расположенных по границам зерен при катализирующем действии этого процесса на растворение прилегающих участков сварного соединения. Дополнительное тепловое воздействие в области критических температур (при наложении второго шва) приводит к выделению карбидов хрома ( $Me_{23}C_6$ ), что усложняет механизм ножевой коррозии и увеличивает ее скорость.

Учитывая механизм разрушения, применяют следующие металлургические и технологические способы повышения стойкости сварных соединений коррозионно-стойких сталей, сущность которых заключается в предотвращении образования карбидов и (или) их последующего растворения:

уменьшение содержания углерода в стали ниже предела растворимости в аустените ( $\leq 0,02$  %);

стабилизация стали более активными, чем хром, карбидообразователями — титаном и ниобием [в количестве  $C_{Ti} \geq C_C - 0,02$ ];  $C_{Nb} \geq (C_C \times 10)$ ] обеспечивает выделение свободного углерода в виде карбидов этих элементов;

создание двухфазной структуры сварного соединения с содержанием второй фазы ( $\sim 5 \dots 10$  %), обеспечивающим резкое измельчение зерна и повышение сопротивляемости МКК;

применение высоких скоростей охлаждения металла в области критических температур при сварке, предотвращающих образование карбидов, за счет уменьшения погонной энергии, тока, повышения скорости сварки,

уменьшения диаметра сварочной проволоки, дополнительного охлаждения;

введение гомогенизирующей обработки сварных соединений, обеспечивающей растворение образовавшихся карбидов (закалка при 1050 ... 1100 °С с обязательным быстрым охлаждением или стабилизирующий отжиг в течение 2 ... 4 ч при 850 ... 900 °С, обеспечивающий диффузионное выравнивание концентрации хрома в объеме и по границам зерен).

В окислительных средах сварные соединения кислотоустойчивых хромоникелевых сталей, стабилизированных титаном, как правило, менее стойки, чем соединения, стабилизированные ниобием, которые, в свою очередь, менее стойки, чем соединения сталей с низким содержанием углерода.

Сварные соединения, легированные ниобием, имеют более низкую технологическую прочность (большая склонность к горячим трещинам) по сравнению с легированным титаном, однако последний более подвержен выгоранию при сварке, чем ниобий [4].

Межкристаллитная коррозия алюминиевых сплавов также связана с выделением избыточных (интерметаллидных) фаз типа  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{MgZn}_2$  и др.

Принципиальные металлургические (регулирование состава) и технологические (регулирование скорости охлаждения, послесварочная обработка) приемы борьбы с межкристаллитной коррозией алюминиевых сплавов аналогичны рассмотренным.

Точечная коррозия сварных соединений типична для пассивирующихся металлов и сплавов (алюминиевые сплавы, хромоникелевые стали и др.), связана с нарушением защитных пленок при сварке преимущественно в зоне термического влияния. Основной способ борьбы — зачистка сварных соединений после сварки с последующим нанесением защитных покрытий.

Определение глубины коррозионного поражения с помощью снятия профилограмм соединения и механических свойств при растяжении или изгибе позволяет оценить снижение несущей способности материала.

Испытания на межкристаллитную коррозию аустенитных и аустенитно-ферритных сталей регламентированы ГОСТ 6032—75.

#### 17.4. Защита сварных соединений от коррозии под напряжением

Сварные конструкции работают в условиях сложного напряженного состояния в связи с наличием собственных сварочных ( $\sigma_{св}$ ,  $\epsilon_{св}$ ), сборочно-монтажных ( $\sigma_{сб}$ ,  $\epsilon_{сб}$ ) и эксплуатационных ( $\sigma_a$ ,  $\epsilon_a$ ) упругопластических деформаций и напряжений. В общем случае ( $\sigma_{св}$ ,  $\epsilon_{св}$ )  $> 0$ ; ( $\sigma_{сб}$ ,  $\epsilon_{сб}$ )  $> 0$ ; ( $\sigma_a$ ,  $\epsilon_a$ )  $> 0$ , причем деформации и напряжения могут иметь различные значения, знаки, концентрации, градиенты и т. д., поэтому практически все коррозионные разрушения сварных конструкций происходят в напряженном состоянии.

Основные факторы, определяющие повышенную склонность сварных соединений к коррозии под напряжением, следующие:

структурно-химические изменения свойств металла под действием сварки;

остаточные сварочные напряжения;

технологические и конструктивные концентраторы напряжений;

пластические деформации в сварных соединениях. В зависимости от свойств системы «металл — напряженное состояние — среда» какой-либо из названных факторов или их сочетание инициируют коррозионное растрескивание. Например, сероводородное растрескивание сварных соединений углеродистых и низколегированных конструкционных сталей инициируется структурными превращениями в металле под действием сварки (рис. 17.6) и наличием концентраторов напряжений в виде дефектов формы шва. Щелочное растрескивание сварных соединений этих сталей обусловлено наличием остаточных сварочных напряжений.

Коррозионное растрескивание вызывается растягивающими напряжениями. Для большинства систем «металл — среда» имеются пороговые (критические) напряжения  $\sigma_{пор}$ , ниже которых растрескивание не имеет места. Пороговые напряжения сварных соединений варьируются в пределах  $(0,2 \dots 1) \sigma_T$  ориентировочно: для стали СтЗсп —  $\sigma_T$  в щелочах,  $0,5\sigma_T$  в нитритах; для стали типа 12Х18Н10Т —  $0,4\sigma_T$  в кипящих хлоридах; для титановых сплавов —  $0,5\sigma_T$  в кислых средах; для алюминии-

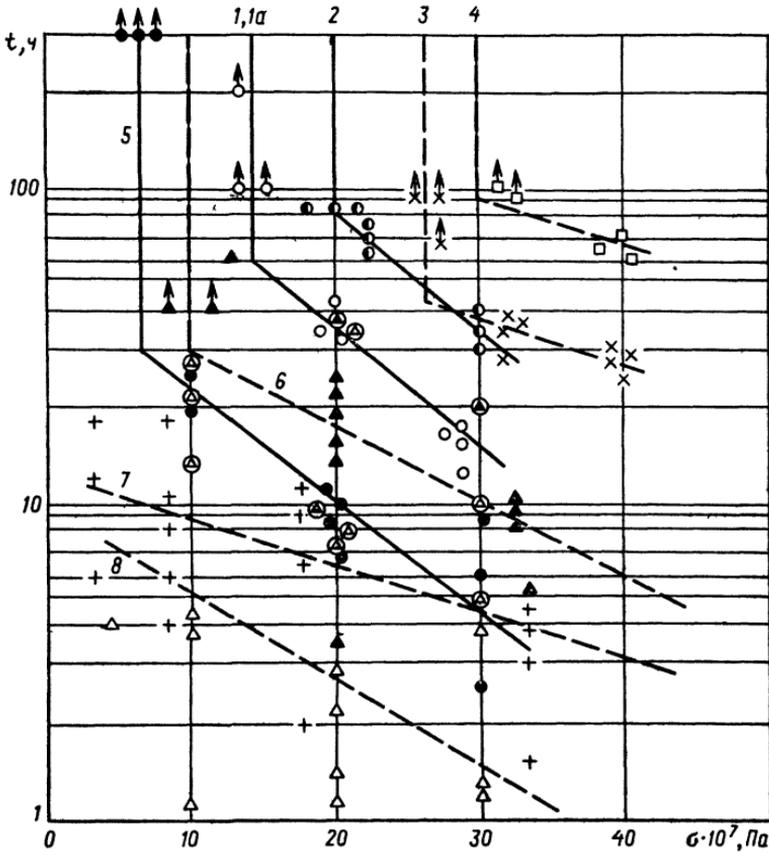


Рис. 17.6. Влияние нагрузки  $\sigma$  на долговечность  $t$  при различных состояниях трубопроводных сталей при сероводородном растрескивании

Сталь	Номер кривой на рисунке				
	Основной металл			Сварное соединение	
	Исходное состояние	Термодеформационный цикл $T = 920\text{ }^\circ\text{C}$ , $w_{\text{охл}} = 100\text{ }^\circ\text{C/c}$	То же + отпуск $650\text{ }^\circ\text{C}$ 1 ч	Обычная технология	Повышенная скорость охлаждения
Ст3	1	5	2	1	5
X60	3	7	4	6	8

евых сплавов —  $0,5\sigma_T$  в морской среде. Сварные соединения растрескиваются интенсивнее в связи со структурно-фазовыми превращениями в металле под действием сварки.

Влияние остаточных сварочных напряжений возрастает по мере перехода от пластических форм разрушения, т. е. разрушений, характеризующихся значительной степенью пластической деформации, предшествующей разрушению, к хрупким формам разрушения с малой степенью пластической деформации. При кратковременных испытаниях пластических материалов достаточно малых величин пластических деформаций, чтобы произошла релаксация остаточных напряжений. Поэтому при значительной общей деформации значение релаксационных деформаций мало. В случае низкой деформационной способности материала, вызванной как внутренними факторами (низкая исходная пластичность материала, снижение пластичности вследствие закалочных явлений, деформационного старения, насыщения вредными примесями и др.), так и внешними (жесткая схема напряжений, низкие температуры и др.), остаточные напряжения, суммируясь с эксплуатационными, неблагоприятно влияют на прочность. Влияние остаточных напряжений растет с уменьшением значения рабочих напряжений и с увеличением длительности испытаний. При длительных испытаниях, при повторно-статических нагружениях, которые характеризуются весьма малым значением общей пластической деформации и локализацией деформации в концентраторах, значение остаточных напряжений возрастает. Упругая энергия их, локализуясь в концентраторе, может вызвать значительную местную пластическую деформацию, достаточную для коррозионного разрушения.

Исходя из этих закономерностей, среды, вызывающие коррозионное растрескивание и охрупчивание материала, резко увеличивают влияние остаточных напряжений; среды нейтральные и пластифицирующие материал несущественно изменяют роль остаточных напряжений в процессе разрушения по сравнению с влиянием последних в отсутствие среды.

Значения остаточных сварочных напряжений составляют: для конструкционных сталей углеродистых и

низколегированных  $\approx \sigma_T$ , высоколегированных аустенитного класса  $\geq \sigma_{0,2}$ , титановых сплавов  $0,6 \dots 0,8\sigma_{0,2}$ , алюминиевых сплавов  $0,5 \dots 0,8\sigma_{0,2}$ . В средах, вызывающих коррозионное растрескивание, действует закон суперпозиции — сложения сварочных напряжений с рабочими, поэтому условия предотвращения коррозионных трещин в течение расчетной долговечности конструкции ( $t_a \geq t_{расч}$ ) следующие:

снятие остаточных напряжений при выбранных режимах обработки с учетом эксплуатационной нагрузки до уровня меньшего значения пороговых напряжений  $\sigma_{пор}$  в данной среде, т. е.

$$\sigma_{ост} + \sigma_{вн} \leq \sigma_{пор}; \quad \sigma_{ост} \leq \sigma_{пор} - \sigma_{вн};$$

предотвращение при обработке неблагоприятных структурных и фазовых превращений в металле (коррозионно-нестойких фаз, неравномерности напряжения II рода при пластической деформации и др.), повышающих восприимчивость металла к растрескиванию.

Пластические деформации, неизбежно возникающие в сварных соединениях и конструкциях, по происхождению в процессе технологического цикла изготовления и эксплуатации сварной конструкции можно разделить на следующие группы:

исходные деформации в основном металле, зависящие от способа получения и обработки металла — литьем, порошковой металлургией, давлением (прокатка, штамповка, ковка); деформации, возникающие при заготовительных операциях и сборке — при резке, правке, гибке, вальцовке, закреплении в сборочных приспособлениях; сварочные деформации, являющиеся следствием термодеформационного цикла сварки; послесварочные технологические деформации, возникающие при правке конструкции — местный нагрев, изгиб, растяжение, проковка, прокатка и др., и при окончательной обработке — термическая обработка, дробеструйная обработка, резание и др.;

эксплуатационные деформации, которые могут иметь место в процессе эксплуатации в результате местных перегрузок, потери устойчивости и т. д.

В зависимости от температуры деформирования пластические деформации могут быть низкотемпературными

и высокотемпературными. От типа пластических деформаций зависят остаточные напряжения I рода. Особенно опасны местные деформации, вызывающие концентрацию напряжений I и II рода.

Влияние пластической деформации на коррозионные разрушения не однозначно, так как в результате пластической деформации могут возникать как благоприятные, так и неблагоприятные изменения свойств металла и напряженного состояния.

К неблагоприятным относят: повышение внутренней энергии металла; возникновение при деформации коррозионно-активных зон вследствие появления анодных фаз, дефектов решетки, микро- и макронарушений поверхности и структуры, сопровождающихся увеличением и концентрацией напряжений II рода; возникновение собственных растягивающих напряжений I рода при неравномерной пластической деформации.

Повышению стойкости способствуют процессы:

уменьшения, перераспределения и снятия в процессе деформации собственных напряжений I рода, а также возникновения сжимающих напряжений на поверхности; более равномерного распределения анодных участков, что уменьшает локализацию коррозионного разрушения.

В зависимости от природы металла и среды, деформационно-силовой схемы, степени и условий деформирования преобладают те или иные процессы и имеют место увеличение или уменьшение стойкости металла против коррозионного растрескивания. На рис. 17.7 показано неоднозначное влияние степени деформации растяжением на стойкость против коррозионного растрескивания при постоянной одноосной нагрузке  $\sigma = 0,9\sigma_{0,2}$  трех важ-

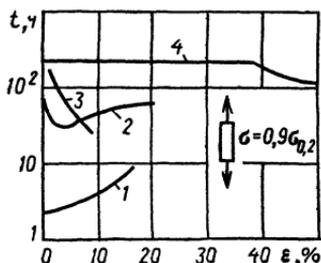


Рис. 17.7. Влияние пластической деформации растяжения на коррозионное растрескивание:

1 — стали Ст3сп; 2 — 12Х18Н10Т; 3 — сплава АМг6; 4 — деформации сжатием АМг6

нейших конструкционных материалов: стали СтЗсп в кипящем растворе нитратов [45 %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  + 35 %  $\text{NH}_3\text{NO}_3$ ]; стали 12Х18Н10Т в 42 %-ном кипящем растворе  $\text{MgCl}_2$  и алюминиевого сплава АМг6 в водном растворе (3 %  $\text{NaCl}$  + 0,1 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,1 %  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

Методы снижения напряжений и деформаций, возникающих при сварке, могут быть сведены к трем основным группам:

уменьшение объема металла, участвующего в пластической деформации при сварке, и значения пластической деформации, возникающей на стадии нагрева металла;

создание пластических деформаций противоположного знака в тех зонах сварного соединения, которые оказались вовлеченными в пластическую деформацию на стадии нагрева — это может быть обеспечено как в процессе сварки, так и после ее завершения;

использование принципа компенсации возникших пластических деформаций, например, симметричное расположение швов, свободная усадка металла при сварке, создание пластических деформаций в других зонах, чтобы получить равномерную усадку всего сварного элемента и т. н.

Выбор принципа и способа предотвращения коррозионного растрескивания определяется:

требуемой степенью уменьшения напряжений и деформаций до значений меньших пороговых, вызывающих растрескивание;

возможным снижением чувствительности материала к воздействию коррозионной среды и растрескиванию.

Можно применять следующие приемы снижения напряжений и склонности сварного соединения к коррозионному растрескиванию.

Предварительный и последующий подогрев металла при сварке уменьшает разность температур между отдельными точками тела, снижает предел текучести и модуль упругости металла, что приводит к уменьшению пластических деформаций. В ряде случаев при подогреве требуется меньшая затрата теплоты при сварке, что может уменьшить размеры зон упругопластических деформаций. Подогрев снижает скорость охлаждения и этим влияет на характер структурных превращений, изменяя благо-

приятно эпюры остаточных напряжений и свойства металла в материалах, испытывающих структурные превращения.

Сущность методов местного пластического деформирования сварного соединения после сварки для снятия остаточных напряжений и их перераспределения заключается в пластической осадке металла в зоне приложения нагрузки, что приводит к релаксации остаточных сварочных напряжений или вызывает напряжение сжатия. Существует несколько способов местного деформирования:

1) проковка и поверхностный наклеп металла (рис. 17.8). Проковку можно применять для создания напряжений сжатия, изменения формы (заглаживания) сварного шва, изменения механических свойств и структуры металла. Проковку можно производить по горячему металлу сразу после сварки или после его остывания. Различают режимы с малыми скоростями деформации — до  $6 \text{ с}^{-1}$ , средними скоростями — до  $100 \text{ с}^{-1}$  и высокими скоростями — свыше  $100 \text{ с}^{-1}$ .

В зависимости от ударной энергии, температуры проковки и количества тепловой энергии, выделяющейся в зоне ударов, последующее охлаждение и сжатие прокованного металла ведет к изменению собственных напряжений, которые в зависимости от режимов проковки могут быть как сжимающими, так и растягивающими. Проковка имеет преимущество перед другими методами деформирования в отношении маневренности и универсальности оборудования. В качестве ударного инструмента при высокоскоростном деформировании применяют пневматические молоты с ускорителями специальной конструкции;

2) прокатка зоны сварных соединений или обкатка поверхностей роликами уменьшает растягивающие напряжения, а при значительных давлениях может создать напряжения сжатия до значения, близкого к пределу текучести металла.

Существует определенное давление на ролики  $P_0$ , при котором остаточные начальные напряжения, близкие к пределу текучести  $\sigma_{\text{нач}} \approx \sigma_{\text{T}}$ , снижаются после прокатки до нуля:

$$P_0 = 3,2b\sigma_{\text{T}} \sqrt{dSE^{-1}},$$

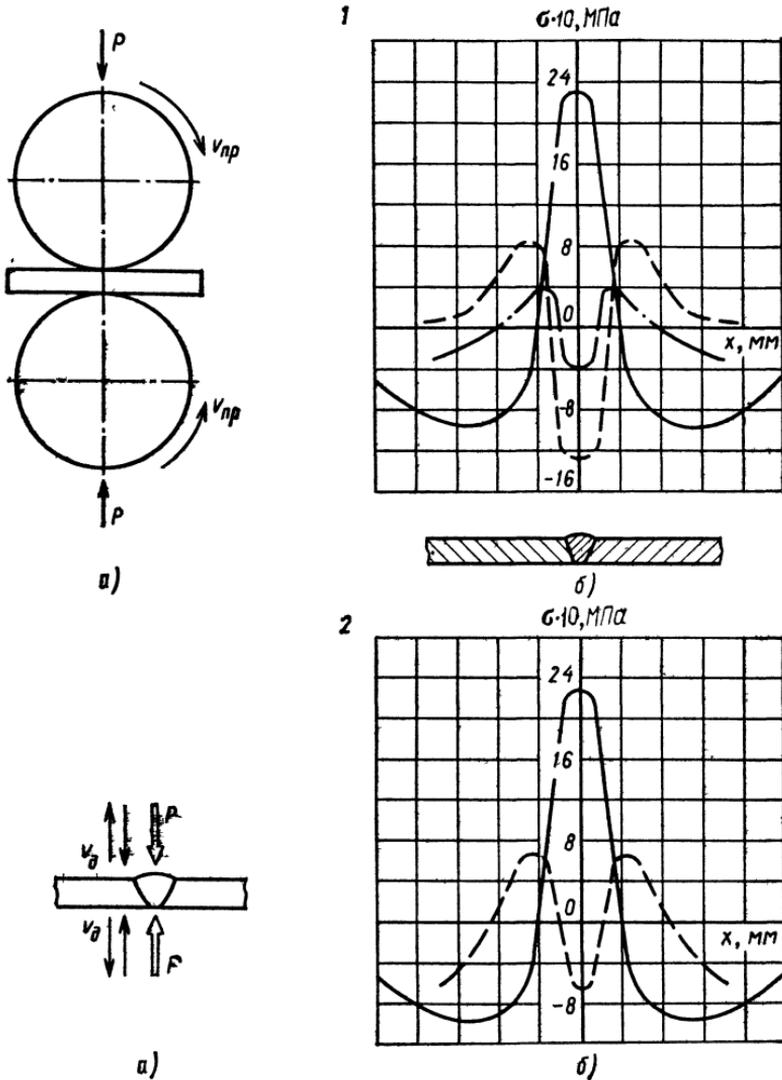


Рис. 17.8. Схема процесса *а* и распределение остаточных сварочных напряжений стали Ст3 *б* в сварном соединении:

1 — после прокатки и 2 — после высокоскоростного деформирования — — — — — после сварки, - - - - - после обработки шва; - · - · - · - после обработки шва и околшовоной зоны

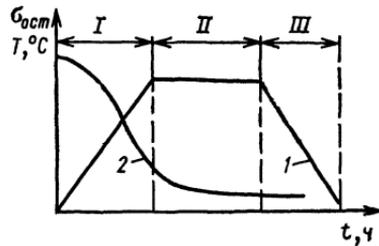
где  $b$ ,  $d$  — соответственно ширина и диаметр рабочего пояска роликов, см;  $\sigma_T$ ,  $E$  — соответственно предел текучести и модуль упругости прокатываемого металла,  $\times 10^5$ , Па;  $S$  — толщина металла в зоне прокатки, см;

3) обработка сварных соединений взрывом позволяет снижать остаточные напряжения растяжения и создавать напряжения сжатия. При локальном ударном взаимодействии с элементом напряженного металла упругопластической волны, возникающей при детонации накладных удлиненных зарядов взрывчатого вещества (шнур, полоса), размещенных в районе сварного шва, происходит высокоскоростное пластическое деформирование металла, что вызывает эффект снижения остаточных напряжений в сварном соединении в целом. Этот метод, предложенный и разработанный в ИЭС им. Е. О. Патона, — эффективное средство повышения предела выносливости и стойкости против коррозионного растрескивания. Следует иметь в виду, что способы, связанные с пластической деформацией, снижая напряжения I рода, как правило, усиливают напряжения II рода, уменьшают пластические характеристики металла, что может сказаться на склонности к растрескиванию;

4) приложение нагрузок к конструкциям и их элементам. Сущность снятия остаточных сварочных напряжений при приложении механической нагрузки заключается в том, что при приложении внешних усилий происходит сложение напряжений от внешней нагрузки и собственных сварочных. Если суммарные напряжения превысят предел текучести металла, то возникающая пластическая деформация вызывает релаксацию собственных напряжений вследствие пластической текучести металла. Применяются приемы уменьшения максимальных остаточных напряжений путем приложения внутреннего давления в оболочковых конструкциях (аппараты, трубопроводы) и путем вибрации сварных изделий. Хотя остаточные напряжения при этом не могут быть сняты полностью, достигаемое их уменьшение повышает сопротивляемость растрескиванию;

5) отпуск сварных соединений и конструкций применяют как для снижения остаточных напряжений, так и для улучшения структуры и свойств металла. Для предотвращения коррозионного растрескивания сварных

Рис. 17.9. Стадии отпуска сварных конструкций I и релаксация остаточных напряжений в конструкционных сталях при отпуске 2: I — нагрев; II — выдержка; III — охлаждение



соединений применяют общий и местный отпуск. Основное достоинство общего отпуска как средства снижения остаточных напряжений заключается в том, что напряжения снижаются во всех точках сварной конструкции независимо от ее формы. Пластические деформации, приводящие к снижению остаточных напряжений, протекают при достаточно высоких температурах, что благоприятно, при этом не снижается пластичность металла. При отпуске (рис. 17.9) различают стадии нагрева, выравнивания температуры, выдержки и охлаждения. Наибольшее снижение напряжений происходит на стадии нагрева и определяется температурой отпуска. Типичный характер снижения остаточных напряжений во времени показан на рис. 17.8, б. Температуру отпуска назначают, ориентируясь на необходимый уровень снижения остаточных напряжений и на те изменения механических свойств металла, которые возникают в результате отпуска. Чем выше температура отпуска, тем полнее устраняются остаточные напряжения. Температуры отпуска, обеспечивающие существенное снижение остаточных напряжений, приведены ниже.

Материал	Температура от- пуска, °С
Стали:	
углеродистые, низко- и среднелегированные	580 ... 680
аустенитные . . . . .	850 ... 1050
Сплавы:	
магниевые . . . . .	250 ... 300
алюминиевые . . . . .	250 ... 300
титановые . . . . .	550 ... 600
ниобиевые . . . . .	1100 ... 1200

В случае, если общий отпуск технически трудно осуществим (для крупногабаритных конструкций) и неэкономичен, целесообразно применение местного отпуска.

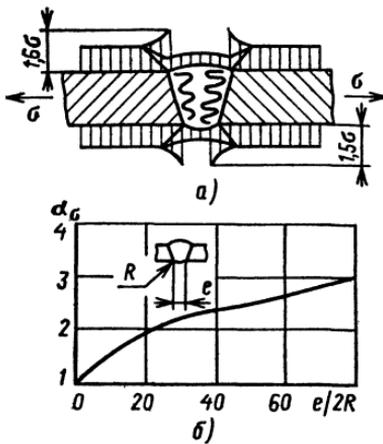


Рис. 17.10. Распределение напряжений в стыковом шве *a* и их концентрация в зоне перехода от шва к основному металлу *б*

При выборе оборудования, техники и технологии местного отпуска наряду с вышеизложенными условиями отпуска следует исходить также из условий предотвращения местной потери устойчивости конструкции и появления послеотпусковых напряжений.

В сварных соединениях распределение напряжений неравномерно, имеет место их концентрация, т. е. образование значительных напряжений на участках малой протяженности, оцениваемое коэффициентом концентрации напряжений  $\alpha_{\sigma} = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\text{ср}}}$ ,

где  $\sigma_{\max}$  — максимальные напряжения в зоне концентратора;  $\sigma_{\text{ср}}$  — средние напряжения в элементе конструкции.

На рис. 17.10 показано распределение напряжений в зоне стыкового шва, полученное опытным путем для случая, когда ширина шва  $e = 13$  мм и усиление шва  $q = 3$  мм.

Характерные коэффициенты концентрации напряжений  $\alpha_{\sigma}$  применительно к качественным соединениям и наиболее распространенным геометрическим параметрам швов и соединений:

Тип соединения	$\alpha_{\sigma}$
Стыковые	
прикрепления	1,3
ребра жесткости	1,4
диафрагмы и другие элементы	1,6
Нахлесточные	
с обваркой по контуру	1,7
с фланговыми швами	2,3

Коэффициент концентрации в швах и соединениях с отклонениями от нормативных геометрических параметров может достигать 3 ... 4 и более.

Влияние конструктивных и технологических концентраторов напряжений на коррозионное разрушение зави-

сит от среды, напряженного состояния, геометрических параметров концентратора (формы, размеров, радиуса кривизны). Отрицательное влияние концентраторов и агрессивных сред на долговечность не суммируется. В средах, где металл находится в активном состоянии, отрицательное влияние концентратора, как правило, уменьшается в связи с явлением деконцентрации. С увеличением агрессивности сред влияние концентратора ослабевает. В средах, где металл находится в пассивном состоянии или близком к пассивному, а также при проявлении отрицательного эффекта щелевой коррозии, отрицательное влияние концентратора в основном усиливается. Чем выше уровень напряжений, тем сильнее проявляется влияние концентраторов при относительно меньшем влиянии среды.

Характерное влияние напряжений и их концентраторов в средах, вызывающих растрескивание, показано на рис. 17.11 на примере растрескивания алюминиевого сплава АМгб. Отрицательное влияние концентратора усиливается с увеличением коэффициента концентрации  $\alpha_\sigma$

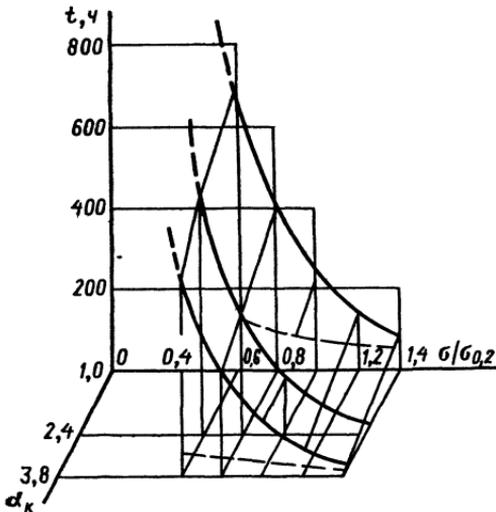


Рис. 17.11. Влияние уровня  $\sigma/\sigma_{0,2}$  и концентрации  $\alpha_\sigma$  напряжений на коррозионное растрескивание сплава АМгб в среде 3 % NaCl + 0,1 %  $\text{CH}_2\text{COOH}$  + 0,1 %  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :

— основной металл; - - - сварное соединение, концентратор в зоне сплавления

и значения приложенных растягивающих напряжений  $\sigma$ . С увеличением нагрузки относительное влияние концентратора на время до растрескивания сварных соединений сказывается в меньшей степени по сравнению с основным металлом в связи со значительным влиянием структурного фактора, связанного в рассматриваемом случае с выпадением анодной  $\beta$ -фазы по линии сплавления сварного соединения. Аналогичное влияние оказывает характер напряжения на долговечность других материалов в средах, вызывающих коррозионное растрескивание. В средах, вызывающих явление деконцентрации, влияние концентраторов проявляется только при большом уровне напряжений.

Существенное влияние на коррозионное разрушение оказывает форма и глубина концентратора. По влиянию на характер коррозионного разрушения начальные концентраторы напряжений можно разделить на две группы: концентраторы типа узких щелей и «открытые» концентраторы.

В концентраторах типа узких щелей (непровар), которые наиболее опасны, возникновение и развитие коррозионной трещины зависит от совместного влияния концентрации напряжений и щелевой коррозии, оказывающих взаимное влияние друг на друга.

К концентраторам второй группы, «открытым», относят концентраторы, в которых эффект щелевой коррозии второстепенен из-за близких условий контактирования среды на поверхности и в концентраторах типа усиления шва, проплавах, подрезах. Такие концентраторы также могут быть опасны. Например, в усилениях сварных швов на наружной поверхности корпуса корабля наблюдается значительно более интенсивная коррозия в местах перехода шва в основной металл. Это объясняют ударно-коррозионным разрушением выступа шва и напряженным состоянием металла в месте сопряжения, которое тем неблагоприятнее, чем больше усиление шва и меньше радиус кривизны.

Наиболее опасен в сварных соединениях непровар — острый трещиноподобный дефект, имеющий радиус кривизны в вершине 0,001 .. 0,1 мм. Под действием приложенной нагрузки непровар приводит к неравномерности, объемности и концентрации упругопластических дефор-

маций ( $\alpha_\sigma$  до 20 и выше) и в связи с этим служит зоной предпочтительного коррозионного разрушения. Электродный потенциал в вершине непровара становится более отрицательным из-за нарушения защитной пленки, чем потенциал основного металла, обуславливая интенсификацию коррозионного процесса.

Скорость нарастания деформации в концентраторе значительно выше, чем в основном металле. Уже при напряжениях в сечении образца  $\sigma_0 \approx 2 \cdot 10^7$  Па в концентраторе возникают напряжения  $\sigma_{кр}$ , превышающие условный предел текучести стали 12X18H10T (рис. 17.12). При достижении в концентраторе упругопластической деформации, соответствующей по истинной диаграмме растяжения критическим напряжениям ( $\sigma_{кр} \sim 45 \cdot 10^7$  Па в 5 %-ном растворе  $HNO_3$ ), происходит резкое падение электродного потенциала металла в вершине концентрата

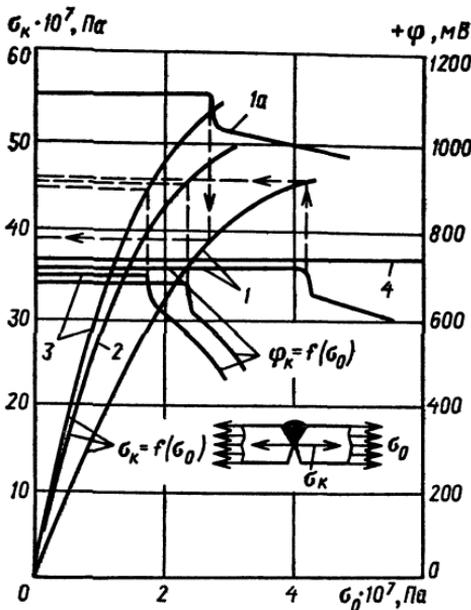


Рис. 17.12. Влияние напряжений в сечении образца  $\sigma_0$  на величину напряжений ( $\sigma_k$ ) и электродного потенциала ( $\varphi_k$ ) в вершине непровара сварного соединения стали 12X18H10T при  $n_N = 15\%$  (1), 30% (2), 50% (3), 0—(4) в 5 %-ном растворе азотной кислоты и среде «меланж-1» (1а)

тора, которое продолжается с меньшей интенсивностью вплоть до разрушения образца при непрерывном его нагружении. На образцах без концентраторов напряжений изменения электродного потенциала в 5 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$  не наблюдалось до уровня напряжений около  $55 \cdot 10^7$  Па.

Неблагоприятное влияние технологических концентраторов установлено при анализе разрушений сварных соединений из низкоуглеродистых сталей и других материалов.

В связи с изложенным необходимы более жесткие допуски на дефекты сварных соединений с учетом влияния агрессивной среды. Следует уменьшать концентрацию напряжений и предотвращать щелевую коррозию. Из видов сварных соединений наиболее неблагоприятны соединения нахлесточного типа, выполненные контактной сваркой, электрозаклепками, а также другими методами сварки плавлением. Наиболее благоприятны стыковые соединения без непроваров с плавным переходом от шва к основному металлу. Применяют наложение дополнительных валиков, поперечных колебаний дуги с целью получения Т-образного шва, что исключает дефекты формы шва и смещает активный участок соединения из зоны действия максимальных остаточных напряжений.

### **17.5. Моделирование прочностных свойств сварных соединений**

В расчетах элементов сварных конструкций, работающих в агрессивных средах, следует учитывать: влияние физико-химического воздействия сварки на металл, качество сварного соединения и его конструкцию, воздействие агрессивной среды, доминирующий тип отказов (сплошная коррозия, МКК, коррозионное растрескивание).

Расчет можно производить по несущей способности из условий прочности и местной повреждаемости, а также сочетания этих предельных состояний [2, 4].

Для случаев сплошной коррозии может быть использован метод расчета по допускаемому напряжению при растяжении с учетом изменения свойств металла под дей-

ствием сварки и среды. Расчетная величина напряжений в сварных соединениях в этом случае

$$\sigma_{\text{расч}} \leq [\sigma'_p]^k = \sigma_{\text{доп}} \frac{|k_{\text{см}}|_{\sigma} |k_c^k|_{\sigma}}{k_{\text{эф}}^k},$$

где  $\sigma_{\text{доп}}$ ,  $[\sigma'_p]^k$  — допускаемые напряжения основного металла в исходном состоянии и сварного соединения при коррозии;  $|k_{\text{см}}|_{\sigma}$  — коэффициент снижения прочности сварного соединения по сравнению с основным металлом в исходном состоянии;  $|k_c^k|_{\sigma}$  — коэффициент, характеризующий снижение прочности сварного соединения вследствие воздействия коррозионной среды;  $k_{\text{эф}}^k$  — эффективный коэффициент концентрации при коррозии.

Приближенно

$$k_{\text{эф}}^k \approx 1 + \beta^k (k_{\text{т}} - 1),$$

где  $\beta^k$  — чувствительность металла к надрезу в среде;  $k_{\text{т}}$  — теоретический коэффициент концентрации.

Например, толщина обечайки  $S$  и допускаемое давление  $P_{\text{доп}}$  сосуда или аппарата, работающего под давлением, в соответствии с изложенными соображениями могут быть:

$$S = \frac{PD}{2[\sigma'_p]^k - P} + c_c + c_1; P_{\text{доп}} = \frac{2[\sigma'_p]^k (S - 2c_c)}{D + S - c_c},$$

где  $P$  — рабочее давление;  $D$  — внутренний диаметр сосуда или аппарата;  $c_c$  — припуск на коррозию сварного соединения;  $c_1$  — дополнительный припуск с учетом технологических, монтажных и других особенностей;  $c_c =$

$= \frac{c}{|k_{\text{см}}^k|_h}$ ,  $c$  — припуск на коррозию основного ме-

талла;  $|k_{\text{см}}^k|_h$  — коэффициент, характеризующий изменение глубинного показателя коррозии сварного соединения по сравнению с основным металлом. Формулы применимы при условии  $\frac{S-c}{D} \leq 0,1$ . Для определения эквивалентного напряжения можно воспользоваться энер-

гетической теорией, в соответствии с которой

$$\sigma_{\text{эКВ}} = \frac{1}{2} \sqrt{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2};$$

для двухосного напряженного состояния

$$\sigma_{\text{экв}} = \sqrt{\sigma_1^2 - \sigma_1\sigma_2 + \sigma_3^2} .$$

При опасности коррозионного растрескивания конструкцию следует рассчитывать: по значению допускаемого напряжения  $[\sigma'_p]^k$  для данной среды или по значению критических напряжений  $\sigma_{\text{кр}}$ , вызывающих возникновение и развитие коррозионной трещины, или по предельно допускаемой глубине коррозионной трещины или дефекта типа трещины. Расчетные напряжения определяют исходя из наиболее жесткого условия.

Расчет по допускаемому напряжению  $[\sigma'_p]^k$ , определяемому для данной среды в соответствии с приведенными моделями — необходимое, но недостаточное условие прочности конструкции, если  $\sigma_{\text{кр}} < [\sigma'_p]^k$ .

В свою очередь, в зависимости от кинетики коррозионного растрескивания следует принимать во внимание два предельных напряженных состояния.

1. Предельное напряженное состояние, вызывающее возникновение и начало докритического роста трещины. Это напряженное состояние характеризуется значением пороговых напряжений  $\sigma_{\text{пор}}$ , ниже которых в элементах конструкции, не имеющих начальных дефектов типа трещин, коррозионного растрескивания не наступает, и предельным напряжением  $\sigma_{\text{кр}}^k$ , соответствующим предельному коэффициенту интенсивности напряжений  $K_{1\text{сcc}}$  в материале, имеющем начальные дефекты

2. Предельное напряженное состояние, соответствующее переходу докритического роста трещины в лавинное механическое разрушение. Это состояние характеризуется соответствующим критическим напряжением  $\sigma_{\text{кр}}$  и связанным с ним коэффициентом интенсивности  $K_c$ . Условия прочности:

в первом случае

$$\sigma_{\text{расч}} \leq \sigma_{\text{пор}} (\sigma_{\text{кр}}^k), \quad K_1 \leq K_{1\text{сcc}};$$

во втором случае

$$\sigma_{\text{расч}} \leq \sigma_{\text{кр}}, \quad K_1 \leq K_{1c}.$$

При выборе допускаемого предельного напряженного состояния (из условий предотвращения образования тре-

щины или разрушения) следует исходить из требований, предъявляемых к конструкции, заданного ресурса работы и кинетики развития коррозионной трещины для данной пары «металл—среда».

В случае  $t_{\text{зар}} \approx t_{\text{разв}}$ , т. е. малого периода докритического роста трещины, расчет необходимо производить из первого условия — недопущения трещины. В случае продолжительной фазы докритического роста трещины расчет производят как по первому условию ( $\sigma_{\text{пор}}$ ,  $\sigma_{\text{кр}}^k$ ,  $K_{1\text{sc}}$ ), так и по второму ( $\sigma_{\text{кр}}$ ,  $K_{1\text{c}}$ ) с учетом заданного ресурса работы конструкции.

В случае опасности коррозионного растрескивания в расчете необходимо учитывать остаточные сварочные напряжения, так как тогда действует принцип суперпозиции. Поэтому должно выдерживаться условие

$$\sigma_{\text{вн}} + \sigma_{\text{ост}} \leq \sigma_{\text{пор}}, \text{ т. е. } \sigma_{\text{ост}} \leq \sigma_{\text{пор}} - \sigma_{\text{вн}},$$

откуда следует, что для повышения работоспособности конструкции необходимо принимать меры для снижения остаточных напряжений.

Таким образом, при расчете устанавливают и сопоставляют допускаемые растягивающие напряжения из условия прочности  $[\sigma_c^k]_p$  и допускаемые пороговые напряжения в данной среде  $[\sigma_{\text{пор с}}]$  сварного соединения:

если  $[\sigma_c^k]_p < [\sigma_{\text{пор с}}]$ , то исполнительные элементы конструкции рассчитывают из условий прочности по  $[\sigma_c^k]_p$ . Затем определяют допускаемый уровень остаточных напряжений  $[\sigma_{\text{ост}}] \leq [\sigma_{\text{пор с}}] - [\sigma_c^k]_p$ ;

если  $[\sigma_c^k]_p > [\sigma_{\text{пор с}}]$ , то расчет ведут из условия предотвращения растрескивания по  $[\sigma_{\text{пор с}}]$ , в этом случае необходимо предусмотреть меры для полного снятия остаточных напряжений.

Критические нагрузки  $\sigma_{\text{кр}}$  при заданном размере  $l$  трещиноподобного дефекта определяют из модели

$$\sigma_{\text{кр}}^k = \frac{K_{1\text{sc}}}{\sqrt{lM}}; \quad \sigma_{\text{кр}} = \frac{K_{1\text{c}}}{\sqrt{lM}}.$$

Критические размеры трещиноподобных дефектов  $l_{\text{кр}}^k$ , при которых начинает развиваться коррозионная тре-

щина или наступает разрушение  $l_{кр}$ , определяются из выражения

$$l_{кр}^k = \frac{K_{1sc}^2}{\sigma^2 M}; \quad l_{кр} = \frac{K_{1c}^2}{\sigma^2 M},$$

где  $M$  — функция, зависящая от геометрической формы расположения трещины и вида напряженного состояния элемента конструкции.

## Список литературы

1. Сварка в машиностроении: Справочник. т. 3/Под редакцией В. А. Винокурова. М.: Машиностроение, 1979. 567 с.
2. Стежков О. И. Прочность сварных конструкций в агрессивных средах. М.: Машиностроение, 1976. 200 с.
3. Черток Ф. К. Коррозионный износ и долговечность сварных соединений. Л.: Судостроение, 1977. 144 с.
4. Юрченко Ю. Ф., Агапов Г. И. Коррозия сварных соединений в окислительных средах. М.: Машиностроение, 1976. 150 с.

## Глава 18

### Защита от коррозии при ионизирующем излучении

#### 18.1. Особенности коррозии при излучении

Ионизирующее излучение (нейтроны, протоны,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучение) — мощный энергетический фактор, который необходимо учитывать при использовании атомной энергии.

Излучение на 1 ... 3 порядка усиливает коррозию ряда металлов в атмосферных условиях, заметно влияет на развитие процесса в органических средах и на коррозионную стойкость урановых сплавов [2].

Излучение не изменяет принципиально механизм коррозии, но оказывает воздействие на кинетику процесса. Изменение скорости коррозии под действием излучения — функция трех эффектов:

$$V_k = f(\mathcal{E}_p, \mathcal{E}_{dc}, \mathcal{E}_{fp}) \quad [1],$$

где  $\mathcal{E}_p$ ,  $\mathcal{E}_{dc}$ ,  $\mathcal{E}_{fp}$  — соответственно радиолитический, дезструктурирующий и фоторадиационный эффекты.

щина или наступает разрушение  $l_{кр}$ , определяются из выражения

$$l_{кр}^k = \frac{K_{1sc}^2}{\sigma^2 M}; \quad l_{кр} = \frac{K_{1c}^2}{\sigma^2 M},$$

где  $M$  — функция, зависящая от геометрической формы расположения трещины и вида напряженного состояния элемента конструкции.

## Список литературы

1. Сварка в машиностроении: Справочник. т. 3/Под редакцией В. А. Винокурова. М.: Машиностроение, 1979. 567 с.
2. Стеглов О. И. Прочность сварных конструкций в агрессивных средах. М.: Машиностроение, 1976. 200 с.
3. Черток Ф. К. Коррозионный износ и долговечность сварных соединений. Л.: Судостроение, 1977. 144 с.
4. Юрченко Ю. Ф., Агапов Г. И. Коррозия сварных соединений в окислительных средах. М.: Машиностроение, 1976. 150 с.

## Глава 18

### Защита от коррозии при ионизирующем излучении

#### 18.1. Особенности коррозии при излучении

Ионизирующее излучение (нейтроны, протоны,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучение) — мощный энергетический фактор, который необходимо учитывать при использовании атомной энергии.

Излучение на 1 ... 3 порядка усиливает коррозию ряда металлов в атмосферных условиях, заметно влияет на развитие процесса в органических средах и на коррозионную стойкость урановых сплавов [2].

Излучение не изменяет принципиально механизм коррозии, но оказывает воздействие на кинетику процесса. Изменение скорости коррозии под действием излучения — функция трех эффектов:

$$V_k = f(\mathcal{E}_p, \mathcal{E}_{dc}, \mathcal{E}_{fp}) \quad [1],$$

где  $\mathcal{E}_p$ ,  $\mathcal{E}_{dc}$ ,  $\mathcal{E}_{fp}$  — соответственно радиолизный, деформирующий и фоторадиационный эффекты.

Радиолизный эффект обусловлен действием излучения на коррозионную среду, прежде всего воду. Образующиеся при радиолизе воды перекись водорода, озон и радикалы  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$  — энергичные катодные деполяризаторы, поэтому радиолизный эффект стимулирует катодный процесс. Это в основном характерно для металлов, не склонных к пассивации и не имеющих на поверхности конверсионных пленок.

Механизм процесса можно представить следующим образом. Согласно основным положениям «теории многоэлектронных систем», разработанной Г. В. Акимовым и др., любую металлоконструкцию можно рассматривать как совокупность множества электрохимических элементов субмикроскопического размера. Коррозионный эффект  $K_s$  на участке, занимаемом микроэлементом, может быть охарактеризован

$$K_s = A i_s,$$

где  $A = \eta E_s$ ;  $E_s$  и  $\eta$  — соответственно электрохимический эквивалент и выход по току разрушающейся структурной составляющей

$$i_s = \frac{E_{\kappa\kappa} - E_{\text{ан}}}{R + p_\kappa + p_a},$$

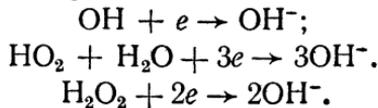
где  $E_{\kappa\kappa}$  и  $E_{\text{ан}}$  — начальные потенциалы катода и анода микроэлемента;  $R$  — омическое сопротивление коррозионной среды;  $p_\kappa$  и  $p_a$  — соответственно значения поляризации катода и анода микроэлемента.

Общий эффект коррозии металлоконструкции в данных условиях

$$K_{\text{общ}} = \sum K_s.$$

Наибольшее влияние на значение  $i_s$  оказывает  $p_\kappa$  и  $p_a$ . Поскольку поляризация характеризует сопротивление протеканию электродных реакций, то все факторы, облегчающие этот процесс, т. е. стимулирующие деполяризацию, будут усиливать коррозию.

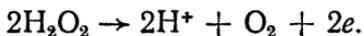
Радиолиз ускоряет коррозионные процессы, облегчающие катодную деполяризацию в результате следующих реакций в водной среде:



Продукты радиолиза возникают не только в диффузионном слое жидкости и на поверхности электрода, но и во всем объеме раствора. Поэтому часть продуктов радиолиза существует в растворе доли секунд ( $H$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ), другая сохраняется долгое время после воздействия излучения, например  $H_2O_2$ .

Процесс радиолиза более интенсивен, если часть продуктов удаляется из сферы облучения.

Перекись водорода может не только ускорять, но и замедлять коррозионные процессы в результате анодной реакции:



Эта реакция ингибирует процесс ионизации металла ( $Me \rightarrow Me^+ + e$ ), забирая часть тока, что приводит к снижению  $\eta$  и уменьшению величины  $K_s$ . При этом может возникнуть область пассивного состояния для определенных металлов. Вместе с тем наличие сильных окислителей и сдвиг потенциала корродирующего металла в положительную сторону может перевести металл из пассивной области в область перепассивации. Таким образом, действие продуктов радиолиза на анодный процесс носит сложный характер и требует изучения в каждом конкретном случае.

Следует особо отметить коррозию металлов в системах, содержащих четыреххлористый углерод  $CCl_4$ . Коррозия металлоконструкций таких систем значительно усиливается при воздействии ионизирующего излучения. Последнее стимулирует рост хлорпроизводных малоустойчивых продуктов радиолиза, например фосгена и др., которые в результате гидролиза образуют соляную кислоту. Для интенсивного протекания процесса достаточно небольшого количества воды в системе. Коррозия происходит по электрохимическому механизму в тонкой водяной пленке на поверхности металла. Концентрация  $HCl$  в ней может достигь высоких значений.

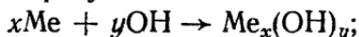
Процесс разрушения металла в облучаемом  $CCl_4$  по существу сводится к коррозии в хорошо аэрируемой соляной кислоте. Продукты радиолиза оказывают более эффективное действие на процессы коррозии в атмосферных условиях. Установлено ускорение коррозии при действии излучения во влажной атмосфере таких металлов,

как Fe, Cu, Ni, Co, Sn, Al. Высокую коррозионную стойкость имеют аустенитные стали.

Значение критической влажности воздуха при излучении смещается в область значений относительной влажности 15 ... 30 % и зависит от мощности поглощенной дозы. Минимальная доза, ускоряющая коррозию при  $\gamma$ - и  $\beta$ -излучении, —  $10^{11}$  эВ/см<sup>3</sup>.с. Повышение дозы до  $10^{19}$  эВ/см<sup>3</sup>.с для листового металла ведет к его перегреву, при котором пленка влаги на поверхности отсутствует и коррозии не происходит. Деструктурирующий эффект  $\mathcal{E}_{до}$  обусловлен упругим и тепловым воздействием поверхности металла с излучаемыми частицами. Ионизирующее излучение, особенно тяжелыми частицами, приводит к появлению в структуре твердого тела различных дефектов: вакансий, дислокаций, пустотелых каналов, атомов внедрения и т. д. В окисных пленках в результате воздействия излучения происходят аналогичные процессы и возникают изменения структуры оксида и поверхностного слоя металла. Возрастает скорость диффузии различных компонентов раствора через пленку и ее ионная проводимость.  $\mathcal{E}_{до}$  особенно опасен для металлов, коррозионная стойкость которых обусловлена образованием плотных защитных слоев покрытий конверсионного типа, например, окисных пленок.

Излучение вызывает изменение структуры окислов, в результате чего увеличивается их толщина. Одновременно происходит снижение защитной способности окисной пленки, она легче растворяется в электролите.

Радиолиз воды стимулирует дальнейший рост окисного слоя на металле в результате возможных реакций:



Более рыхлая структура окислов с большим количеством микродефектов имеет повышенную склонность к гидратации. Это характерно для алюминиевых сплавов. Эффект  $\mathcal{E}_{до}$  стимулирует анодный процесс. Фоторадиационный эффект  $\mathcal{E}_{фр}$  также связан с воздействием излучения на окисную пленку. Он учитывает фото-электрохимические явления, которые возникают на границе «окисел—электролит» благодаря образованию дополнительного количества носителей тока определенного типа.

Фоторадиационный эффект заключается в изменении полупроводниковых свойств конверсионных пленок. Он может проявляться в ограниченной области значений потенциалов, различной для разных металлов и гораздо более узкой, чем значения потенциалов для продуктов радиолиза.  $\mathcal{E}_{\text{фр}}$  в меньшей степени влияет на кинетику процесса коррозии, чем  $\mathcal{E}_p$  и  $\mathcal{E}_{\text{дс}}$  [5]. Ионизирующее излучение может интенсифицировать процесс коррозии в результате тепловых эффектов. При поглощении энергии излучения металлом выделяется значительное количество теплоты (1 МэВ соответствует  $1 \cdot 10^{11}$  кДж).

Более интенсивное протекание коррозионного процесса следует ожидать от действия заряженных частиц, достигающих поверхности корродирующего металла. Передача энергии от них локализована в пограничном слое «металл—электролит», поэтому эффект воздействия выше, чем от воздействия нейтральных частиц.

## 18.2. Кинетические характеристики коррозии при излучении

Общий эффект ионизирующего излучения  $\mathcal{E}_{\text{изл}}$ , влияющий на кинетику коррозии, складывается из сочетания эффектов:

$$\mathcal{E}_{\text{изл}} = \sum \mathcal{E}_p \mathcal{E}_{\text{дс}} \mathcal{E}_{\text{фр}}$$

Можно охарактеризовать области проявления и влияние каждого эффекта на коррозию. Наиболее общий характер носит радиолизный эффект  $\mathcal{E}_p$ . Он характерен для всех видов ионизирующих излучений и проявляется более всего, когда окисная пленка на электроде отсутствует или очень тонка. Для водных растворов  $\mathcal{E}_p$  значим в области значений между потенциалами выделения кислорода и водорода.

Деструктурирующий эффект  $\mathcal{E}_{\text{дс}}$  проявляет коррозионное действие только на окисных электродах. Этот эффект характерен для излучения частиц большой массы. При чем с ростом массы частиц растет интегрально доза поглощений энергии окисным слоем.  $\mathcal{E}_{\text{дс}}$  не имеет места при  $\gamma$ -излучении.

Представление о влиянии излучения на скорость коррозии можно получить из рассмотрения кривых рис. 18.1.

Усиление коррозии циркалоя-2 в активном уранилсульфате — результат деструкции защитной пленки осколками деления урана. Более легкие частицы, например электроны, не усиливают коррозию циркалоя-2 [3].

Получена математическая модель, которая характеризует зависимость скорости коррозии  $V_K$  (мм/ч) от мощности поглощенной дозы  $P$  (Вт/см<sup>3</sup>):

$$V_K = \frac{K + P\alpha}{K_1 P \alpha},$$

где  $K$  (Вт/см<sup>3</sup>) и  $K_1$  (мм/год) — соответственно постоянные для данной температуры и раствора;

$\alpha$  — фактор, учитывающий отношение мощностей излучения урана на поверхности пленки и в объеме раствора ( $1 < \alpha < 14$ ), зависит от состава раствора, скорости потока среды, адсорбционной способности окисла; при отсутствии адсорбции урана  $\alpha = 1$ .

Фоторадиационный эффект  $\mathcal{E}_{фр}$  характерен для оксидных пленок в ограниченной области значений потенциалов, определяемой природой каждого окисла. Влияние его возрастает пропорционально толщине окисной

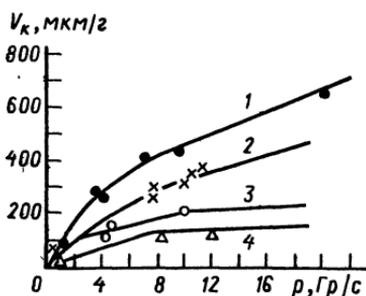


Рис. 18.1. Скорость коррозии сплава циркалоя-2 в облучаемом 0,17 моль/л растворе уранилсульфата:

1 — 0,04 моль/л  $\text{CuSO}_4$ , 280 °С; 2 — 0,04 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,04M  $\text{CuSO}_4$ , 280 °С; 3 — 0,04 моль/л  $\text{CuSO}_4$ , 250 °С; 4 — 0,04 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,04 M  $\text{CuSO}_4$ , 250 °С

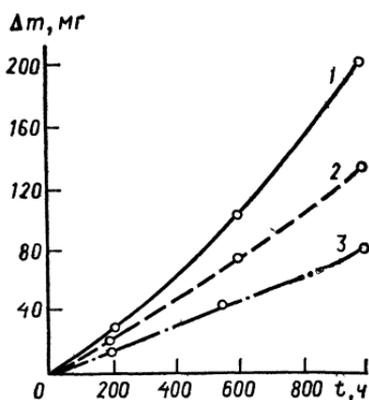


Рис. 18.2. Влияние дозы  $\gamma$ -излучения ( $4 \cdot 10^{15}$  эВ/см<sup>3</sup>·с) на коррозию Al в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и при 25 °С:

1 — при облучении; 2 — при воздействии продуктов радиоллиза; 3 — без облучения

пленки и мощности поглощаемой энергии независимо от природы частиц излучения. Рассматриваемые эффекты на кинетике коррозионных процессов сказываются по-разному.

Радиолизный эффект, облегчая протекание катодного и анодного процессов, в зависимости от условий может ускорять или замедлять коррозию металлов. Значение  $\mathcal{E}_p$ , как правило, невелико. И его проявление возможно в двух случаях: при наличии агрессивных веществ (соляной кислоты и др.), облегчающих анодный процесс ионизации металла (рис. 18.2); при условиях, стимулирующих увеличение коэффициента использования радикалов в катодной реакции (например, при наличии в растворе ионов переменной валентности).

Деструктурирующий эффект может привести к значительному ускорению процесса коррозии, поскольку существенно влияет на связи оксида и поверхности металла. Максимальное его проявление может привести к полной потере защитных свойств окисной пленкой. Эффект  $\mathcal{E}_{oc}$  как бы создает условия для развития коррозии, увеличивая количество дефектов в конверсионном покрытии.

Фоторадиационный эффект  $\mathcal{E}_{fp}$  стимулирует катодный процесс металлов, образующих окислы  $p$ -типа (Cu, Ni, Cr), и, наоборот, замедляет коррозию металлов с оксидами  $n$ -типа, снижая перенапряжение реакции выделения кислорода. Обычно этот эффект перекрывается  $\mathcal{E}_{oc}$ .

Исследование ряда металлов в условиях коррозии при излучении позволило получить следующие выводы.

Железо, которое используется в реакторном машиностроении как материал для вспомогательных конструкций, в условиях воздействия вторичного  $\gamma$ - и  $\beta$ -излучения разрушается с большей скоростью, чем в отсутствие излучения (рис. 18.3). В водных растворах вследствие облегчения катодной реакции скорость коррозии железа при всех видах излучения увеличивается в 2 ... 4 раза, в средах повышенной агрессивности различие в скорости коррозии еще больше (в 10 ... 12 раз). Аналогично влияет излучение на коррозию меди, увеличивая ее скорость в HCl почти на порядок [1, 4].

Высоколегированные стали аустенитного класса весьма устойчивы к воздействию излучения на коррозию (рис. 18.4), что можно связать с легкой пассивируемостью

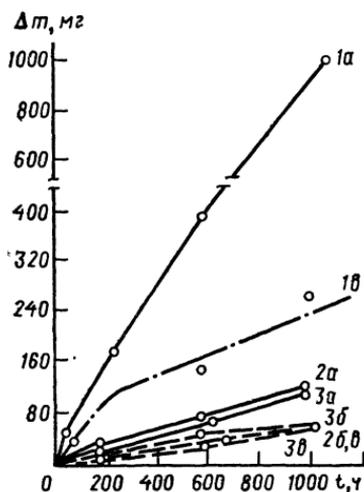


Рис. 18.3. Коррозионные эффекты при  $\gamma$ -излучении (а), без него (б) в продуктах радиоллиза (б):

1 — 0,005 моль/л  $H_2SO_4$ ; 2 — 3 %-ный р-р NaCl; 3 — дистиллированная вода

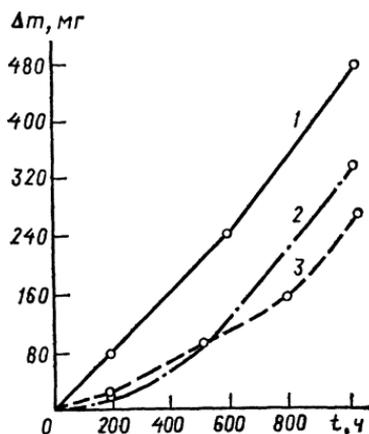


Рис. 18.4. Влияние  $\gamma$ -излучения на коррозию стали 10X18H9T в 1 моль/л HCl при 25 °С:

1 — при облучении; 2 — без облучения; 3 — при воздействии продуктов радиоллиза

и адсорбционно-фазовым строением пассивной пленки на этих сталях.

Алюминий, цирконий, титан могут подвергаться интенсивному коррозионному разрушению при излучении в условиях среды, агрессивной по отношению к материалу оксидной пленки, и при наличии в радиоактивном потоке тяжелых частиц.

Излучение стимулирует склонность урана и его сплавов к коррозионному растрескиванию.

### 18.3. Мероприятия по защите от коррозии при излучении

Наиболее эффективное мероприятие по предотвращению коррозии металлов, стимулируемой излучением, в системах, содержащих четыреххлористый углерод, — применение полной осушки системы «емкость— $CCl_4$ —воздух». В таких условиях образование соляной кислоты становится невозможным. Другой путь снижения коррозион-

ных эффектов в таких системах — введение значительного количества воды, периодически заменяемой по мере роста в ней содержания HCl. Рекомендуется применять также в качестве конструкционных материалов или покрытий для емкостей, содержащих  $CCl_4$ , титан и цирконий. Высоколегированные коррозионно-стойкие аустенитные стали могут применяться только в условиях периодических промывок емкостей водой.

Для защиты от коррозии при воздействии излучения в водных растворах возможно использование коррозионно-стойких аустенитных сталей, для которых излучение в ряде случаев создает защитный эффект. Алюминий, титан и цирконий могут применяться в условиях отсутствия деструктирующего эффекта (неагрессивные среды, излучение легких частиц).

Для предотвращения коррозии при излучении в атмосферных условиях целесообразно использовать коррозионно-стойкие аустенитные стали в качестве конструкционных материалов и покрытий [3]. Углеродистые малолегированные стали применяют с методами дополнительной защиты.

## Список литературы

1. Белобжеский А. В. Радиационная коррозия. М.: Наука, 1967. 216 с.
2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник/Под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. т. 1, с. 18.
3. Герасимов В. В. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1980. 120 с.
4. Коррозия и облучение/В. В. Герасимов, А. И. Громова, Е. С. Головина и др. М.: Госатомиздат, 1963. 268 с.
5. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л.: Химия, 1967. 710 с.

## Глава 19

### Защита от коррозии в жидких металлах

#### 19.1. Коррозия в жидких металлах. Особенности. Факторы

Разрушение металлов в жидких металлах при высоких температурах не является чисто коррозионным. В основном происходят физические процессы и прежде всего рас-

ных эффектов в таких системах — введение значительного количества воды, периодически заменяемой по мере роста в ней содержания HCl. Рекомендуется применять также в качестве конструкционных материалов или покрытий для емкостей, содержащих  $CCl_4$ , титан и цирконий. Высоколегированные коррозионно-стойкие аустенитные стали могут применяться только в условиях периодических промывок емкостей водой.

Для защиты от коррозии при воздействии излучения в водных растворах возможно использование коррозионно-стойких аустенитных сталей, для которых излучение в ряде случаев создает защитный эффект. Алюминий, титан и цирконий могут применяться в условиях отсутствия деструктирующего эффекта (неагрессивные среды, излучение легких частиц).

Для предотвращения коррозии при излучении в атмосферных условиях целесообразно использовать коррозионно-стойкие аустенитные стали в качестве конструкционных материалов и покрытий [3]. Углеродистые малолегированные стали применяют с методами дополнительной защиты.

## Список литературы

1. Белобжеский А. В. Радиационная коррозия. М.: Наука, 1967. 216 с.
2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник/Под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. т. 1, с. 18.
3. Герасимов В. В. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1980. 120 с.
4. Коррозия и облучение/В. В. Герасимов, А. И. Громова, Е. С. Головина и др. М.: Госатомиздат, 1963. 268 с.
5. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л.: Химия, 1967. 710 с.

## Глава 19

### Защита от коррозии в жидких металлах

#### 19.1. Коррозия в жидких металлах. Особенности. Факторы

Разрушение металлов в жидких металлах при высоких температурах не является чисто коррозионным. В основном происходят физические процессы и прежде всего рас-

творение твердого металла в жидком [2]. Жидкие металлы могут растворять металл оборудования и переносить компоненты сплава из горячих зон в холодные. В таких средах происходит взаимодействие между металлами, а также образуются химические соединения: оксиды, нитриды, карбиды и интерметаллические соединения. Жидкий металл диффундирует в поверхностный слой твердого, образуя новый сплав или соединение. Жидкие металлы используют в качестве теплоносителей в атомной энергетике.

Наиболее часто применяют расплавы следующих металлов: Na, K, Na—K, Pb, Bi, Pb—Bi, Hg, Li [1]. Реже используют Sn, In, Cd, Al, Th, Zr, Sb, Mg. Для этой же цели можно употребить ртуть, жидкую при комнатной температуре. Преимущества жидких металлов по сравнению с водными растворами и газами в том, что у них более высокие коэффициенты теплопередачи и меньшие удельные объемы. Они допускают применение более высоких температур и низких давлений, устраняют опасность радиолиза, так как одноатомны. Недостаток их — высокая химическая активность.

В реакторных контурах могут возникнуть следующие виды разрушений [5]:

равномерное отслаивание металла с внутренней поверхности оборудования, находящейся в контакте с теплоносителем, рост рыхлых пленок или диффузионных слоев, интерметаллических соединений и твердых растворов в результате образования сплавов жидких и твердых металлов при их контакте;

локальное повреждение оборудования в результате межкристаллитной или избирательной (с легирующими металлами) реакции жидких металлов. При значительных механических повреждениях возможно разрушение конструкции без каких-либо внешних признаков предшествующего изменения металлооборудования;

коррозия в результате воздействия примесей в жидкой металлической фазе (кислорода, углерода, азота или их соединений с жидкой средой);

возникновение эрозии или кавитации при достаточной мощности и турбулентности потоков жидких металлов;

явление «диффузионной сварки» при высоких давлениях,

температурах и плотном контакте металлических деталей (происходит взаимная миграция металлов с образованием прочного соединения);

явление возгонки и переноса металла при наличии разности в растворимости металлов или соединений в жидкой металлической фазе при различных температурах или в результате электродиффузий;

коррозионное охрупчивание металлов конструкции оборудования при воздействии сочетания ряда механических и других факторов.

Кинетика процесса разрушения основного металла определяется скоростью отдельных стадий этого процесса, в том числе скоростью растворения металла в горячих зонах и его отложения в холодных. Скорость коррозии зависит также от температуры, давления и скорости циркуляции жидкого металла. Иногда наблюдается избирательное растворение в жидком металле одного или нескольких компонентов сплава, сопровождаемое образованием язв или появлением межкристаллитной коррозии. Наличие в жидком металле оксидов, нитритов и других соединений, полученных при контакте его с воздухом или другими газами, оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость металлоконструкций.

## **19.2. Стойкость оборудования при контакте с жидкими металлами**

Стойкость различных материалов в условиях воздействия расплавов металлов показана в табл. 19.1 ... 19.7 [5].

Опыт эксплуатации оборудования на жидких металлах Na, K и их сплавах показывает, что значительных повреждений не происходит. Применяют главным образом сплавы Na—K (с 22 % Na), которые плавятся уже при 11 °С.

Температура плавления сплавов с содержанием Na 12 ... 57 % ниже 20 °С. Многие материалы пригодны для изготовления узлов реакторов при эксплуатации в среде расплавов Na—K до температур 815 °С. Хорошо проявляют себя аустенитные стали. Высокой коррозионной стойкостью обладают инконель, хромоникелевые сплавы



Материал	Расплавы и температура плавления °С																
	Ni 12,3...98,3	K L 186	Na-K	Mg 651	Zn 419,5	Cd 321	Hg -38,8	Al 660	Ga 29,8	In 156,4	Tl 303	Sn 231,9	Pb 327	Pb-Bi 125	Pb-Bi-Si 97	Sb 630,5	Bi 271,3
<b>Цветные металлы</b>																	
Алюминий	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Бериллий	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Хром	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Медные сплавы (с Al Si или Be)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Медные сплавы (с Zn или Sn)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Сплавы кобальта	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Молибден ниобий тантал вольфрам*	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Никель и никелевые сплавы** (с Fe, Cr, Mo)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Никелевые сплавы (с Cu)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Платина золото серебро	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Титан	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Цирконий	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

**Неметаллические материалы**

Оксид алюминия	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Графит высокой плотности***	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Оксид бериллия	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Оксид магния (магнезия)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Фарфор и другие силикаты	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Стекло Пирекс	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Оксиды титана и циркония	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Плавеньи кварц	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

\*Хорошей коррозионной стойкостью в случае Ga обладает только вольфрам \*\*Инконель и его ограниченную коррозионную стойкость в случае Pb \*\*\* Графит имеет хорошую коррозионную стойкость в случае Na и плохую — в случае K

Примечание Если точка плавления материала лежит выше указанной температуры испытаний, принято обозначение  однако данные показывают коррозионную стойкость при температуре плавления Для каждого материала в первой строке указаны данные для 800 во второй — для 600 в третьей — для 300 °С

Таблица 19 3

**Коррозионная стойкость различных материалов  
в условиях действия расплавов Na и Na—K [5]**

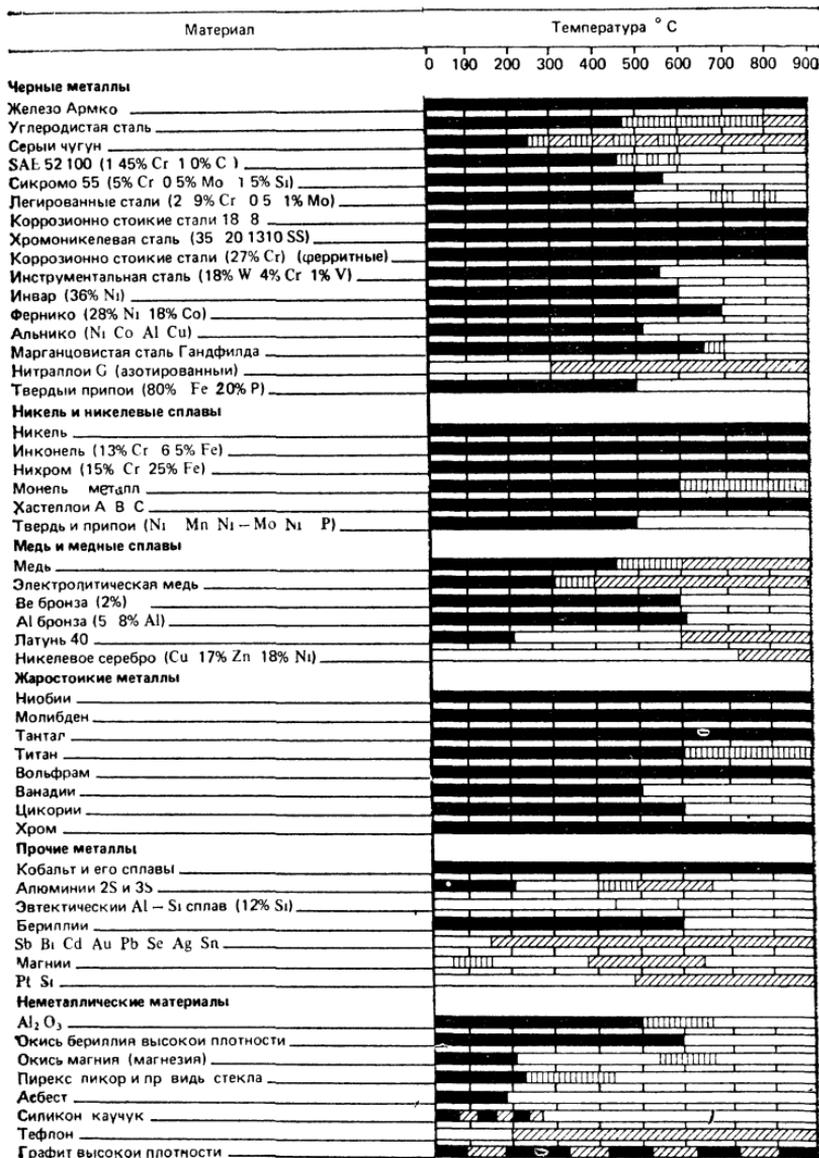
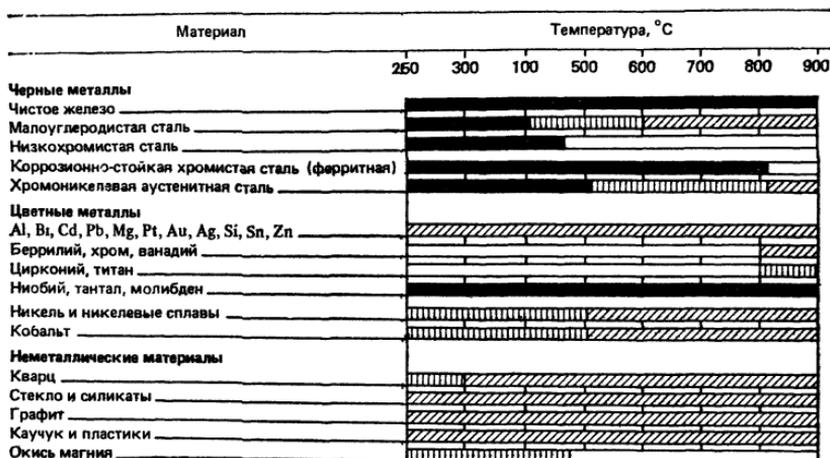


Таблица 19.4

## Коррозионная стойкость различных материалов в условиях действия расплавов лития [5]



сивное растворение никеля и хрома. Он обладает способностью разрушать углеродсодержащие материалы и науглероживает материалы, склонные к карбидообразованию. Эти процессы приводят к появлению хрупкости в конструкциях оборудования, а при избирательном обезуглероживании по границам зерен — к межкристаллитному разрушению. Активность Li возрастает в присутствии азота из-за образования нитридов  $Li_3N$ , которые разрушают металл по механизму МКК, а также в присутствии кислорода в результате образования гидроксида лития  $LiOH$  и окиси лития  $Li_2O$  [3].

В присутствии кислорода повышается способность лития растворять никель, а в присутствии азота — хром. Для изготовления аппаратуры, работающей в жидком литии, можно использовать ограниченное число металлов: чистое железо, ниобий, тантал, молибден. Низкоуглеродистые, хромовые и хромоникелевые стали, никелевые и кобальтовые сплавы могут применяться при температуре 400 ... 500 °C.

В расплавленном свинце наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают тантал и ниобий. Железо, углеродистые, хромистые и хромоникелевые стали стойки до

500 ... 600 °С. Стали перлитного типа более устойчивы в расплавах свинца, чем ферритные или мартенситные, но еще менее устойчивы обычные аустенитные стали, скорость коррозии которых при 600 °С достигает 1 мм/год. Высокой коррозионной стойкостью в расплаве свинца при 540 °С обладает хромоникелевая аустенитная сталь 0X18H11B. Более низкая устойчивость хромоникелевых сталей объясняется избирательным растворением никеля в свинце.

Воздействие висмута на конструкционные стали аналогично действию свинца, но более агрессивно. Железо, хром, углеродистые стали устойчивы до 700 °С, стали 10X13, 10X27, 10X18H9T и 0X18H11B — до 400 °С, а молибден — до 1000 °С. Сплавы Pb—Bi обладают еще большей агрессивностью ко многим из перечисленных металлов и сплавов (см. табл. 19.5, 19.6).

При контакте с ртутью многие металлы и сплавы обладают высокой устойчивостью до температуры 400 °С (табл. 19.7). При более высоких температурах наблюдается заметная коррозия их. Последняя зависит также от скорости потока носителя. Коррозия железа в основном зависит от растворения его в ртути и определяется диффузией этого раствора и равновесием растворимости. Последнее устанавливается быстро, и коррозия прекращается [5].

Незначительные количества легирующих элементов могут повысить коррозионную стойкость углеродистых сталей в ртути. Так присадка 0,2 ... 0,4 % Cr увеличивает коррозионную стойкость углеродистой стали в динамических системах со ртутью в 6 раз при температуре до 600 °С, присадки 1 ... 3 % Si и 1 ... 2 % Ti — соответственно в 10 и 5 раз при температуре до 640 °С.

Агрессивность ртути в отношении углеродистой стали может быть ослаблена введением в качестве добавок Ti, Zn, Cr, Al, Ni от 10 % и более. Другие металлы Cu, Pb, Sn стимулируют коррозию стали в ртутных средах.

Коррозия в жидких металлах помимо обычно действующих факторов зависит от скорости движения металла и изменения температуры в системе. Жидкий металл может удалить один элемент из расплава. Например, расплавы лития и висмута избирательно растворяют никель

Таблица 19.5

**Коррозионная стойкость различных материалов в условиях действия расплавов свинца и висмута [5]**

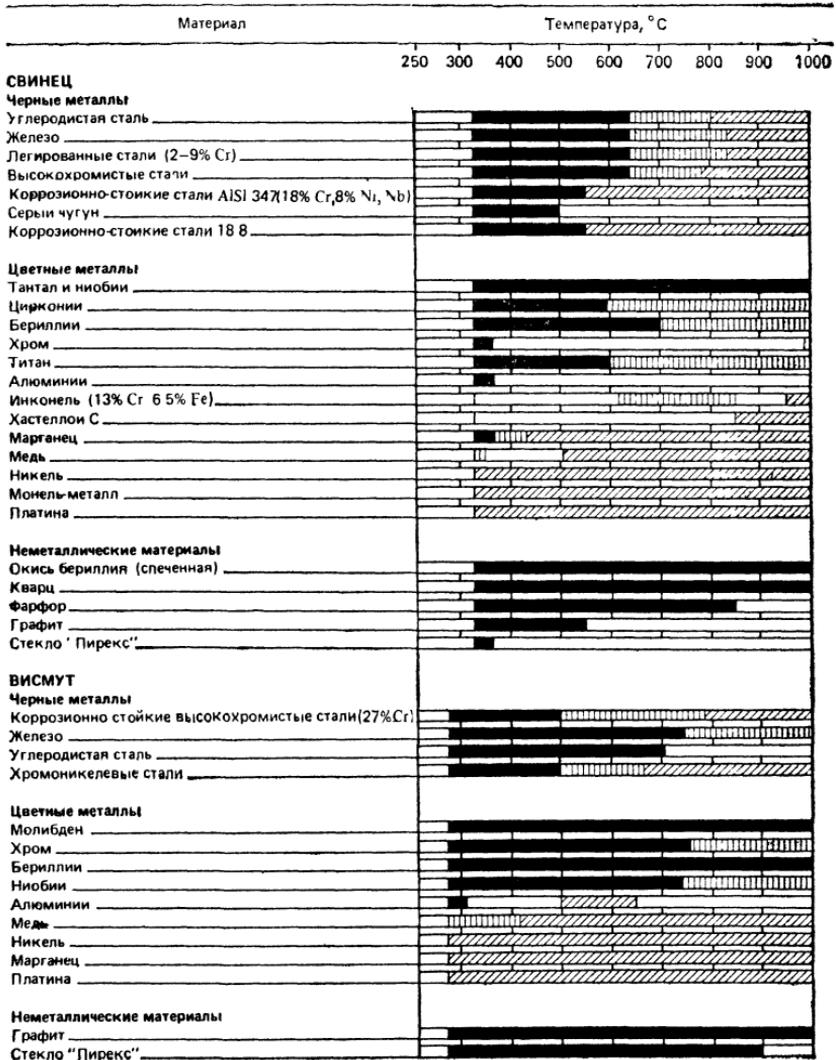
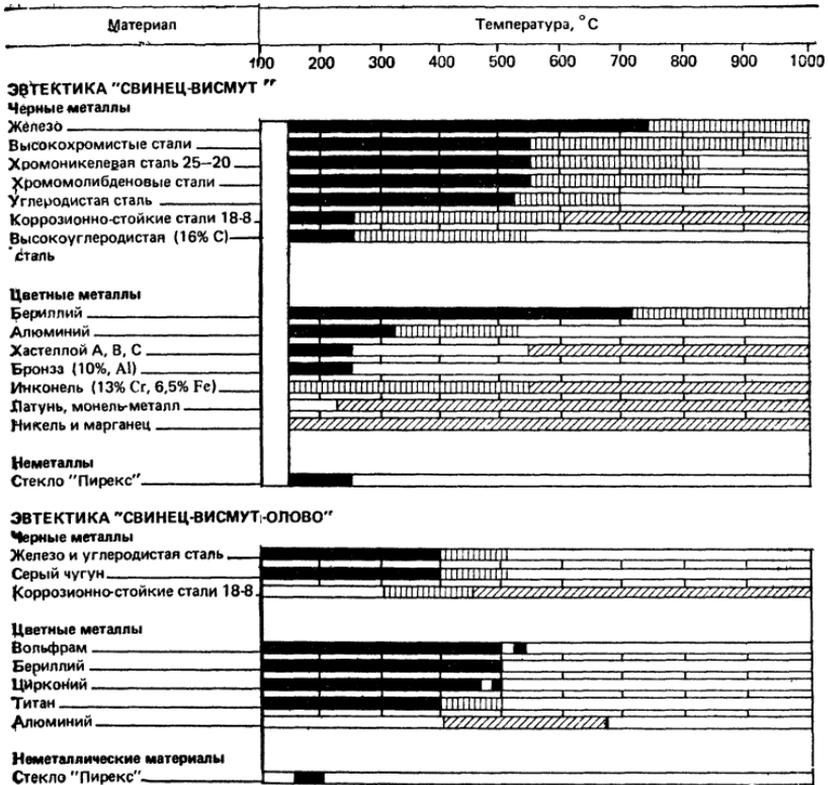


Таблица 19.6

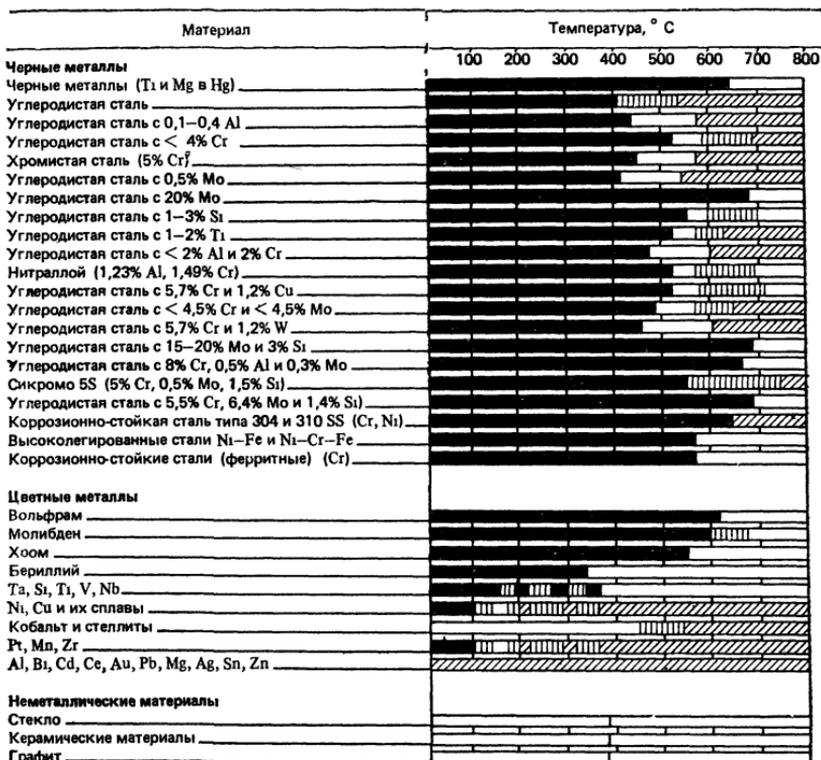
**Коррозионная стойкость различных материалов  
в условиях действия расплавленных эвтектик «свинец—висмут»  
и «свинец—олово» [5]**



в аустенитной стали, они могут проникать по границам зерен. Например, ртуть стимулирует растрескивание  $\alpha$ -латуни

Термический перенос металла осуществляется от более нагретых зон в более холодные с пониженной растворимостью растворяющегося металла. Перенос металла возможен также в отсутствие градиента температуры под действием градиента активности [4].

Коррозионная стойкость различных материалов в условиях действия ртути [5]



### 19.3. Охрупчивание металлов конструкций

Металлоконструкции при воздействии жидких металлов могут терять прочностные свойства (подвергаться охрупчиванию). Это явление стимулируют следующие факторы: наличие растягивающих напряжений; существование трещин или пластических деформаций, способных вызывать скопление дислокаций, концентрирующих растягивающие напряжения в плоскости потенциального излома; адсорбция частиц, вызывающих охрупчивание в зоне препятствий; ограниченная взаимная растворимость металлов, так как в противном случае будет проис-

ходить растворение, способное устранять острые трещины; слабая тенденция к образованию интерметаллических соединений.

Возможны скорости развития трещин до 500 см/с. Описанный механизм предусматривает адсорбцию металла у деформированной связи в острие трещины. Возникающие электронные эффекты являются поверхностными и стимулируют разрушение.

Элемент, способный формировать интерметаллические соединения с высокой точкой плавления, может ингибировать охрупчивание в жидких металлах. Например, барий (0,4 %), добавленный к ртути, предотвращает охрупчивание алюминия [4].

Ртуть может достигнуть острия трещины, и если это медленный этап, то растрескивание может быть ускорено форсированным поступлением ртути в трещину за счет повышения гидростатического давления на нее. Растрескиванию в ртути подвержены монокристаллы, например цинка. Ртуть протекает по границам субзерен или по трубчатым дислокациям.

#### **19.4. Требования к оборудованию, материалам конструкций и контактируемым жидким металлам**

Конструкции оборудования, материалы, предназначенные для них, и контактируемые с ними жидкие металлы должны удовлетворять ряду требований.

1. Требования к оборудованию, содержащему в качестве теплоносителей жидкие металлы:

герметичность конструкции; обеспечение ламинарного потока и исключение градиентов скоростей, температур и давлений; исключение разъемных соединений и контакта разнородных металлов; максимально возможные однородность и несмачиваемость («фобность») поверхности; отсутствие застойных зон; возможность обнаружения «переноса» металла.

2. Требования к материалам конструкции:

однородность химического состава и структуры; коррозионная устойчивость в условиях воздействия жидких металлов и запас ее на возможные отклонения по температурным и другим условиям (перепад давлений, примеси); минимальная растворимость материала в жидком металле.

3. Требования к жидким металлам (среде):

высокая чистота металлических расплавов в инертной атмосфере при условии максимально возможной стабильности температуры и потока теплоносителей; минимальная способность проникновения в материал оборудования и образование на его поверхности рыхлых пленок и интерметаллических соединений.

## Список литературы

1. **Коррозия** конструкционных материалов в жидких щелочных металлах/Б. А. Невзоров, В. В. Зотов, В. А. Иванов и др. М.: Атомиздат, 1977
2. **Никитин В. И.** Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат, 1967.
3. **Рачев Х. Д., Стефанова С. И.** Справочник по коррозии. Пер. с болг./Под ред. Н. И. Исаева М.: Мир, 1982. 520 с.
4. **Сжалли Д.** Основы учения о коррозии и защите металлов. Пер. с англ./Под ред. А. В. Шрейдера. М.: Мир, 1978. 224 с.
5. **Тодт Ф.** Коррозия и защита от коррозии. Пер. с нем./Под ред. Н. Н. Милютина. Л.: Химия, 1967. с. 364—400.

## Глава 20

### Защита от коррозии при контакте с сыпучими материалами

#### 20.1. Особенности процесса коррозии в сыпучей среде

Среди локальных видов коррозии особое место занимает коррозия металлов при контакте с твердыми сыпучими материалами, которая может развиваться как в массе рыхлых продуктов, так и при наличии отдельных твердых частиц на металлической поверхности.

Особенностью процесса коррозии при контакте с сыпучими материалами является гетерогенное строение среды, представляющей собой дисперсную систему. Образующаяся в этих условиях коррозионная система достаточно сложная, так как на коррозию будет оказывать влияние агрегатное состояние среды.

Коррозии в контакте с сыпучими материалами подвергаются многие детали рабочих органов сельскохозяйствен-

3. Требования к жидким металлам (среде):

высокая чистота металлических расплавов в инертной атмосфере при условии максимально возможной стабильности температуры и потока теплоносителей; минимальная способность проникновения в материал оборудования и образование на его поверхности рыхлых пленок и интерметаллических соединений.

## Список литературы

1. **Коррозия** конструкционных материалов в жидких щелочных металлах/Б. А. Невзоров, В. В. Зотов, В. А. Иванов и др. М.: Атомиздат, 1977
2. **Накитин В. И.** Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат, 1967.
3. **Рачев Х. Д., Стефанова С. И.** Справочник по коррозии. Пер. с болг./Под ред. Н. И. Исаева М.: Мир, 1982. 520 с.
4. **Скалли Д.** Основы учения о коррозии и защите металлов. Пер. с англ./Под ред. А. В. Шрейдера. М.: Мир, 1978. 224 с.
5. **Тодт Ф.** Коррозия и защита от коррозии. Пер. с нем./Под ред. Н. Н. Милюткина. Л.: Химия, 1967. с. 364—400.

## Глава 20

# Защита от коррозии при контакте с сыпучими материалами

### 20.1. Особенности процесса коррозии в сыпучей среде

Среди локальных видов коррозии особое место занимает коррозия металлов при контакте с твердыми сыпучими материалами, которая может развиваться как в массе рыхлых продуктов, так и при наличии отдельных твердых частиц на металлической поверхности.

Особенностью процесса коррозии при контакте с сыпучими материалами является гетерогенное строение среды, представляющей собой дисперсную систему. Образующаяся в этих условиях коррозионная система достаточно сложная, так как на коррозию будет оказывать влияние агрегатное состояние среды.

Коррозии в контакте с сыпучими материалами подвергаются многие детали рабочих органов сельскохозяйствен-

ных, горных, строительных, дорожных и других машин, металлоконструкции химического и горнообогатительного оборудования, складских помещений, подвижного состава, используемого для транспортирования сыпучих грузов и т. п.

При разрушении поверхности металла, взаимодействующего с сыпучими материалами, следует учитывать состояние поверхности самого металла и условия воздействия среды:

коррозионную агрессивность, температуру и влажность среды;

наличие и состав водорастворимых соединений;

абразивное воздействие среды на металл и нарушение сплошности защитных пленок;

разнообразии геометрических форм частиц;

физические и физико-химические свойства среды.

Таким образом, контакт металла с сыпучими материалами приводит к образованию достаточно сложной многофазной коррозионной системы. Большое число влияющих факторов, нередко взаимосвязанных, обуславливает самые различные сочетания элементарных процессов разрушения микро- и макрообъемов поверхностных слоев и затрудняет выявление механизма процесса.

Скорость и механизм процесса коррозии существенным образом зависят от температуры окружающей среды.

При нормальной температуре коррозионные процессы в твердых средах без участия жидкой фазы не протекают, а агрессивность этих сред обуславливается [4] количеством и составом содержащихся в них растворимых веществ и условиями увлажнения.

К твердым агрессивным средам относят: сухие минерализованные грунты, различные сыпучие химические материалы (удобрения, краски, фунгициды, гербициды и многие другие химикаты).

Основные факторы, определяющие коррозионную активность минеральных солей и удобрений по отношению к конструкционным материалам, следующие: наличие коррозионно-активных солей (нитратов, хлоридов, фосфатов, сульфатов и др.), свободных кислот и высокая гигроскопичность.

Гигроскопичные твердые материалы благодаря способности к влагообмену с окружающей средой сами создают

жидкую фазу, что способствует развитию коррозионного процесса. Гигроскопичность ряда солей, а также простых и комплексных удобрений достигает 49 ... 52 %, что приводит к значительной сорбции влаги этими веществами даже при невысокой влажности атмосферного воздуха.

Различают три основные формы связи влаги с веществом: химическая связь, физико-химическая связь, физико-механическая связь.

Для межфазной границы раздела «твердое тело—вода» возможен так называемый «эстафетный механизм дальнего действия». Под влиянием свойств поверхностного слоя твердого тела изменяется структура и ориентация прилегающего слоя воды. Этот слой, перестраивая систему водных связей и дипольных моментов молекул соседнего с ним слоя воды, в свою очередь, изменяет его структуру. Описанный эстафетный процесс, обусловленный влиянием поверхности твердых тел, распространяется в глубь жидкой фазы на расстояние до 10 мкм.

Поверхностный слой частиц (гранул) гигроскопичных материалов представляет собой растворы соответствующих водорастворимых соединений с концентрацией, превышающей концентрацию насыщенного раствора в большом объеме, где действием поверхностных сил можно пренебречь.

Возможен также гидролиз солей, к примеру, аммиачная селитра гидролизуется с образованием гидрата окиси аммония и азотной кислоты, суперфосфат — с образованием гидрата окиси кальция и фосфорной кислоты.

Постоянный доступ кислорода к поверхности металла и высокая концентрация электролита создают весьма агрессивную коррозионную среду.

Сравнительные данные скорости коррозии в твердой среде и растворах соответствующих солей представлены в табл. 20.1.

В промышленных условиях не исключено также увлажнение среды какими-либо технологическими растворами.

При коррозионном воздействии на металл различают три вида твердых частиц:

коррозионно-активные (например, диссоциирующие на ионы минеральные соли);

косвенно коррозионно-активные, нейтральные, но способные адсорбировать активные газы из атмосферы и,

Таблица 20.1

Скорость коррозии сталей в твердой среде азотнокислых солей и растворе

Нитрат	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)					
	Твердое состояние			Насыщенный раствор		
	Ст3	12X18Н10Т	Хромовые покрытия	Ст3	12X18Н10Т	Хромовые покрытия
Аммония	0,058	0,002	0	0,520	0	0
Лития	0,018	0	0	0,013	0	0
Натрия	0,071	0,002		0,003		
Калия	0,004	0,003		0,008		
Бериллия	1,800	0		8,000	0,002	0,015
Магния	0,031	0		0,003	0	0
Кальция	0,031	0,007		0,006		
Бария	0,003	0		0,017		
Алюминия	2,670	0,004	0,160	4,420		1,320
Лантана	0,002	0		0,013	0	0
Циркония	0,134	0		0,486	0,003	0,417
Хрома	2,500	0,014		2,800	0,002	1,640
Марганца	0,555	0,070		0,036	0	0,010
Железа	1,550	0		4,370	0	5,840
Кобальта	0,008	0,004		0,039	0	0
Никеля	0,071	0,004		0,129	0,002	
Меди	—	0		1,010	0	
Цинка	0,027	0,004		0,025		
Кадмия	0,007	0		0,022		
Ртути	0,021	0,002		0,001		
Свинца	0,025	0		0,130	0,003	0,008
Цезия	0,002	0		0,034		0,003
Стронция	0,013	0		0,015		
Галлия	1,950	0	0,974	0,300		2,220
Висмутила	0,006	0	0	0,650		0,650
Висмута	0,620	0	0	4,870	0,008	0,670
Церия	0,003	0		0,011	0	0

таким образом, стимулирующие коррозию (например, различные формы аморфного угля);

нейтральные с незначительной способностью к адсорбции (например, окись кремния).

Контакт твердых частиц с металлами может оказывать как химическое, так и физическое действие на коррозионные процессы. Химическое воздействие определяется ускорением электрохимического и химического воздействия

и образованием первичных продуктов разрушения. Физическое — ослаблением структуры и адгезии продуктов коррозии с металлической поверхностью, например, за счет возникновения поверхностного натяжения между твердой частицей и продуктами коррозии. Это приводит к тому, что последние сцепляются с частицами прежде, чем с поверхностью металла.

Вместе с тем механизм коррозии в сыпучей среде определяется в первую очередь характерными физико-химическими свойствами твердой среды, как коррозионной фазы.

В табл. 20.2 приведены показатели коррозионной агрессивности некоторых видов удобрений по отношению к различным конструкционным материалам.

Влажность среды существенным образом влияет на скорость коррозии, воздействуя как на анодный и катодный процесс, так и на изменение омического сопротивления, а структурная неоднородность вызывает появление микро- и макрокоррозионных элементов на поверхности металла.

Таблица 20.2

## Коррозионная агрессивность некоторых видов удобрений

Удобрение	Относительная критическая влажность %	Степень агрессивности				
		Углеродистая сталь	Бетон	Железобетон	Дерево	ПВХ
Мочевина	74	Слабая	Нет	Нет	Нет	Нет
Нитрат аммония	59	Средняя	Слабая	Слабая	»	»
Сульфат аммония	80	»	»	»	»	»
Известково-аммиачная селитра	60	»	»	»	»	»
Суперфосфат	94	Сильная	»	Нет	»	»
Хлористый калий	72	Средняя	»	Слабая	»	»
НРК — комплексное удобрение	65	Сильная	Сильная	Средняя	Средняя	»

Недостаток влаги для протекания анодного процесса — одна из характерных причин, тормозящих анодное растворение металла в сыпучих средах.

В условиях эксплуатации машин для внесения минеральных удобрений в почву при достижении влажности частиц аммиачной селитры, фосфоритной муки и калийной соли 4 % происходит резкое возрастание интенсивности коррозионного воздействия.

Для определенного типа частиц существует критическая влажность воздуха, ниже которой коррозия отсутствует, выше этого значения наблюдается резкое увеличение скорости коррозии.

Образование растворов электролитов в результате увлажнения твердых частиц среды создает условия для протекания процессов коррозии металлов, которые могут трактоваться в соответствии с представлениями электрохимической кинетики.

В отличие от жидких электролитов характерные особенности твердых дисперсных сред следующие:

различные формы связи воды с частицами среды, которые в значительной степени определяют свойства образующегося сложного электролита, в частности, значение электропроводности;

гетерогенность строения и свойств среды как в микромасштабах (наличие отдельных структурных составляющих частиц среды, газовых пустот, влаги), так и в макромасштабах (включения отдельных структурных составляющих и конгломератов, а также чередование участков среды с различными физико-химическими свойствами: влажностью, степенью уплотнения, составом и структурой и т. п.);

ограниченные возможности для перемещения жидкой и газообразных фаз (исключения возможны, например, в условиях транспортирования сыпучих материалов конвейером, смешивания и т. п.).

Эти особенности твердой среды будут влиять на характер процесса электрохимической коррозии, значительно изменяя условия протекания катодной и анодной реакций. Непосредственной причиной коррозии в этих условиях может явиться функционирование пар дифференциальной аэрации. Кроме того, может наблюдаться неоднородность воздействия жидкой коррозионной фазы на металл.

Конкретными причинами возникновения электрохимической гетерогенности поверхности раздела «металл—электролит» при коррозии металлов вследствие неоднородности жидкой фазы являются следующие: различие в концентрации собственных ионов данного металла в электролите, различие в концентрации нейтральных солей в растворе, различие в рН, различие в концентрации кислорода или других окислителей.

Характер коррозии металлов при контакте с сыпучими материалами, в частности контроль коррозионного процесса, может быть различным. Можно предположить существование нескольких типичных случаев:

для достаточно влажных сред характерен превалирующий катодный контроль (аналогично жидким электролитам);

для сухих сред со значительной кислородной проницаемостью из-за недостатка влаги для гидратации ионов превалирует анодный контроль

Вследствие неомогенности среды, приводящей к неравномерности распределения тока на поверхности металла, коррозия имеет преимущественно локальный характер.

Данные по коррозионной повреждаемости алюминиевых сплавов при постоянном воздействии сред химикатов приведены в табл. 20.3.

Ряд коррозионно-стойких сталей различного химического состава (10X14AГ15, 08X22H6T, 08X21H6M2T, 10X14Г14H4T, 12X18H10T, 10X17H13M2T, 06XH28MДT) и их сварные соединения при контакте с активированным углем, пропитанным соляной кислотой (которая используется в качестве модификатора при очистке газов от паров ртути), подвергаются ярко выраженной неравномерной коррозии [2]. При этом глубина коррозионных поражений соответствует размеру гранул угля, а участки поверхности сталей, не контактирующие с углем, остаются практически без изменений. Максимальная скорость коррозии для стали 08X13 достигает 1 мм/год, минимальная для стали 06XH28MДT — 0,14 мм/год.

Неравномерная коррозия, начинающаяся, как правило, в отдельных точках, может переходить в сплошную в результате концентрического роста с постепенным перекрытием очагов коррозии и распространением ее по всей поверхности.

Таблица 20 3

**Характер и виды коррозионной повреждаемости  
алюминиевых сплавов при воздействии сельскохозяйственных  
химикатов [3]**

Сплавы	Коррозионная повреждаемость химикатами за время, ч															
	Хлорофос				Суперфосфат				Трихлорацетат натрия				Хлористый калий			
	10	50	100	500	50	100	500	1000	50	100	500	1000	10	100	500	1000
Д1М	М	М	М	В	М	М	М	М	Р	М	М	М	М	М	М	В
Д1АТ	Р	К	К	В	П	П	П	К	Р	Р	Р	Р	Р	П	М	К
Д16АМ	Р	М	М	В	М	М	М	М	Р	М	М	М	М	М	М	М
Д16АТ	Р	Р	Р	К	П	П	Н	Н	Р	Р	Р	Р	П	П	К	К
Д16БТ	Н	К	К	К	М	К	К	В	М	М	М	М	Н	К	К	К
В95М	Н	К	—	—	М	М	М	К	М	М	М	М	П	П	М	К
В95Т1	Н	К	К	—	К	К	—	—	М	М	М	М	Н	К	—	—
В96Т2	Н	Н	К	К	М	М	М	К	—	—	—	—	Н	Н	М	М
АМцМ	М	М	М	М	Н	Н	Н	Н	—	—	—	—	Н	Н	Н	М
АМцТ	М	М	М	В	М	М	М	К	—	—	—	—	М	М	М	М
АМг6	Н	Н	М	В	Р	Р	М	В	Р	Р	Р	Р	П	П	П	К
АК-6	М	М	М	В	М	М	М	В	Р	Р	М	К	—	—	—	—
АК-8	К	К	К	В	М	М	М	М	Р	Р	М	К	—	—	—	—
АЛ-19	М	М	М	М	—	—	—	—	—	—	—	—	П	П	П	П
АЛ-4	—	—	—	—	—	—	—	—	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М
АЛ-9	М	М	М	М	М	М	М	М	Н	Р	Р	Р	—	—	—	—

Примечание. К — равномерная коррозия; Н — неравномерная коррозия, М — местная коррозия; МКК — межкристаллитная коррозия (растрескивание); В — степень коррозии, не позволяющая проводить структурный анализ; Р — коррозии нет; П — питтинг.

Так, питтингу с последующим переходом в сплошную неравномерную коррозию подвергаются стали различного химического состава в среде гранулированных или кристаллических минеральных удобрений, а коррозионная активность этих продуктов наиболее полно может быть оценена двумя показателями: потерей массы и глубиной повреждения.

В табл. 20.4 представлена коррозионная активность наиболее распространенных минеральных удобрений по отношению к Ст3.

Высокая коррозионная активность сульфата аммония, нитроаммофоски и аммиачной селитры обусловлена тем,

Таблица 20.4

**Коррозионная активность минеральных удобрений  
по отношению к Ст3 при длительности испытаний 12 месяцев**

Удобрения	Влажность %	Потери от коррозии г/(м <sup>2</sup> ·год)	Глубина по вреждения мм/год
Сульфат аммония	10 ... 12	1400	—
Нитрофоска	14 ... 16	1160	1,70
Аммиачная селитра	14 ... 16	550	0,50
Суперфосфат	24 ... 26	500	0,30
Сильвинит	10 .. 12	451	0,30
Карбамид	10 ... 12	401	0,45
Борат магния	28 ... 30	290	0,75
Борнодатолит	28 ... 30	230	0,40

Примечание. Влажность удобрений соответствует наибольшей коррозионной активности

что они являются солями сильных кислот. Наименьшей активностью обладают борнодатолит и борат магния — соли слабой борной кислоты.

Наиболее глубокие местные коррозионные повреждения, соответствующие скорости проникновения коррозии 1,7 мм/год, зафиксированы в среде нитрофоски, что связано с наличием как ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , способствующих образованию защитной пленки, так и хлор-ионов, вызывающих дипассивацию металла и создающих благоприятные условия для протекания неравномерной коррозии.

Контакт металлов с массой сыпучих материалов не только изменяет характер коррозии, но и может значительно ускорять процесс коррозионного разрушения.

Так, коррозия стальных образцов, находящихся в атмосфере с повышенным содержанием сернистого ангидрида (что характерно для промышленных районов) и погруженных в перлитовый песок, приобретает [6] местный характер, а ее глубина при длительности выдержки 2500 ч увеличивается от 46 до 60 мкм, глубина коррозии оцинкованных образцов в этих же условиях составляет от 2 до 7 мкм соответственно. Глубина коррозии

стальных образцов в перлите в условиях повышенной влажности составляет 10 мкм, на воздухе — 2 мкм, а оцинкованных образцов — 0,2 и 0,1 мкм соответственно. Это происходит за счет того, что перлит, обладая сильно развитой поверхностью, способен адсорбировать и удерживать влагу и газы (в данном случае кислый сернистый), являющиеся сильными коррозионными агентами.

Коррозионная агрессивность среды по отношению к конструкционным материалам существенным образом зависит от внешних условий. Например, периодическое воздействие химикатов может привести к снижению коррозионной стойкости ряда алюминиевых сплавов, особенно при наличии промывок между циклами, в сравнении с условиями постоянного воздействия среды (табл. 20.5). Вместе

Таблица 20.5

**Скорость коррозии алюминиевых сплавов при постоянном и периодическом воздействии характерных сельскохозяйственных химикатов [3]**

Марка сплава	Скорость коррозии г/(м <sup>2</sup> .ч)			
	Хлорофос	Суперфосфат	Трихлорацетат натрия	Хлористый калий
<b>Постоянное воздействие</b>				
Д1АТ	0,21	0,14	0,02	0,03
Д16АМ	0,02	0,02	0,01	0,02
Д16АТ	0,03	0,01	0,01	0,02
Д16БТ	1,20	0,30	0,03	0,05
В95М	0,20	0,05	0,10	0,01
В95Т1	0,10	0,05	0,10	0,02
В96Т2	0,01	0,02	0,02	0,03
АМцМ	0,50	0,08	0,20	0,01
АМцП	0,08	0,30	0,22	0,13
АМг6	0,05	0,86	1,30	0,26
АК-6	0,24	0,01	0,01	0,02
АК-8	0,38	0,15	0,02	0,03
АЛ-19	0,62	0,14	0,10	0,02
АЛ-4	0,04	0,01	0,01	0,02
АЛ-9	0,09	0,24	0,04	0,15

Продолжение табл. 20.5

Марка сплава	Скорость коррозии г/(м <sup>2</sup> ·ч)			
	Хлорофос	Суперфосфат	Грихлорацетат натрия	Хлористый калий
<b>Периодическое воздействие</b>				
Д1М	1,800	0,150	0,028	0,040
	1,900	0,030	0,028	0,018
Д1АТ	0,210	0,290	0,019	0,028
	0,200	0,029	0,019	0,028
Д16АМ	0,020	0,018	0,024	0,017
	0,015	0,018	0,024	0,017
Д16АТ	0,010	0,001	0,002	0,007
	0,004	0,003	0,001	0,021
В95М	0,450	0,050	0,025	0,018
	0,400	0,024	0,100	0,002
Д16БТ	2,500	3,000	0,032	0,480
	2,800	1,000	0,010	0,048
В95Т1	0,030	0,050	0,024	0,040
	0,020	0,008	0,024	0,004
В96Т2	0,014	0,017	0,002	0,090
	0,014	0,017	0,002	0,270
АМцМ	0,030	0,008	0,060	0,026
	0,020	0,008	0,006	0,010
АМцП	0,220	1,600	0,700	1,290
	0,210	0,032	0,007	1,290
АМг6	0,180	1,650	0,013	0,850
	0,210	0,165	0,029	0,850
АК-6	0,300	0,009	0,028	0,019
	0,280	0,009	0,010	0,019
АК-8	0,350	0,300	0,020	0,029
	0,160	0,030	0,020	0,029
АЛ-19	1,000	0,280	0,025	0,017
	0,020	0,028	0,025	0,075
АЛ-4	0,300	0,024	0,637	0,001
	0,030	0,024	0,027	0,031
АЛ-8	0,038	0,400	0,026	1,500
	0,010	0,024	0,026	0,150

Примечание. Цифры в знаменателе показывают скорость коррозии при периодическом контакте с промывкой между циклами.

с тем периодическая промывка изделий из коррозионно-стойких, сталей эксплуатирующихся в среде химикатов, благоприятно сказывается на их коррозионной стойкости.

## **20.2. Методы защиты от коррозии в сыпучей среде**

Сложная взаимосвязь химических и физических процессов, протекающих при контакте металла с сыпучими материалами, влияние большого числа факторов, определяющих активность этих процессов, а также возможность изменения структуры и агрессивности среды во времени, в каждом конкретном случае затрудняет разработку универсальных методов защиты.

Техника противокоррозионной защиты металлов при контакте с сыпучими материалами в общем виде может включать следующие известные способы: выбор коррозионно-стойких металлических или неметаллических материалов, рациональное конструирование, контроль и обработку среды, применение защитных покрытий.

Детали, эксплуатирующиеся в сыпучей среде, следует изготавливать из материалов, удовлетворяющих следующим требованиям: высокая стойкость к воздействию коррозионного электролита, к неравномерной и межкристаллитной коррозии и коррозионно-механическому разрушению (коррозионному растрескиванию, коррозионной усталости, коррозионно-абразивному изнашиванию и др.), отсутствие склонности к образованию элементов дифференциальной аэрации (в первую очередь — для коррозионно-стойких сталей).

Этот способ наиболее удобен для производства и надежен в эксплуатации, обеспечивает коррозионную стойкость конструкций, контактирующих с агрессивными сыпучими средами. Однако он не всегда экономически целесообразен и иногда неприемлем по техническим соображениям [3].

В связи с этим наиболее широкое применение получают материалы, стойкость которых обеспечивается сложными дополнительными мероприятиями, это — алюминиевые сплавы, а также углеродистые и некоторые низко- и среднелегированные стали.

В сельскохозяйственной авиации получило широкое распространение кадмирование или плакирование алюминиевых сплавов. Применяется также цинкование и хромирование сталей. Применение органических покрытий, особенно лакокрасочных, — наиболее распространенный способ защиты от коррозии в среде химикатов.

Из органических защитных покрытий целесообразно применение покрытий на основе наиболее химически стойких полимеров, прежде всего, эпоксидных, полиуретановых, фторопластов и др. Для удлинения срока службы этих покрытий применяют дополнительную защиту мастично-битумными и восковыми составами.

Значительно продлить срок службы металлоконструкций позволяют конструктивные мероприятия, допускающие проведение очистки поверхности и ограничивающие или препятствующие выделению агрессивных веществ.

Эффективно также уменьшение влажности среды, что обеспечивает снижение электропроводности слоя электролита на поверхности корродирующего металла (воздействие на омический фактор).

Коррозионная стойкость деталей в анализируемых условиях может быть значительно повышена применением металлических, полимерных и лакокрасочных покрытий.

Кроме того, могут быть использованы методы временной защиты: уменьшение влажности воздуха в хранилищах, применение летучих ингибиторов или временных защитных покрытий, которые могут быть удалены перед началом эксплуатации машин.

Виды ингибированных защитных покрытий для временной и межоперационной защиты металлоконструкций представлены в табл. 20.6.

Для предотвращения интенсивной коррозии контактирующих с химикатами и удобрениями металлоконструкций целесообразно применение коррозионно-стойких высоколегированных сталей в моно- или биметалле.

Скорость коррозии плакирующего слоя двухслойной стали Ст3 — 12Х18Н10Т в указанных средах не превышает 0,003 г/(м<sup>2</sup>·ч). Это позволило использовать указанный биметалл взамен углеродистой стали в конструкциях разбрасывателей минеральных удобрений [1].

Таблица 20.6

**Ингибированные полимерные покрытия для временной и межоперационной защиты изделий в различных условиях [5]**

Покрытие	Защищаемые металлы и сплавы	Толщина покрытия, мкм	Условия и сроки защиты
<b>Неснимаемые покрытия</b>			
Краска ГФ-570 РК Эмаль МС 1181	Черные металлы	35 ... 45	На открытом воздухе до 1 года, в неотапливаемых складах 5 ... 6 лет
	То же	30 ... 40	
<b>Снимаемые покрытия</b>			
Смываемые покрытия: состав ИС-1	Черные и цветные металлы	30 ... 40	В неотапливаемых складах 2 ... 3 года
	То же	20 ... 30	
состав ИСМ-3	Оксидированные магниевые сплавы	35 ... 40	В неотапливаемых складах 5 ... 7 лет
Съемные покрытия: состав ФП-5			
состав ФП-6	Черные и цветные металлы (кроме цинка и латуни)	60 ... 70	На открытом воздухе до 2 лет, в неотапливаемых складах 8 ... 10 лет
состав ХП-1	Сталь и цветные металлы (кроме цинка, латуни и магниевых сплавов)	60 ... 70	На открытом воздухе до 3 лет, в неотапливаемых складах 10 лет
лак ХС-596	Черные и цветные металлы	80 ... 100	В неотапливаемых складах 2 ... 3 года
состав ХВ-036	То же	120 ... 150	
состав ХС-5676	»	200 ... 300	
состав ЛСП	»	200 ... 300	На открытом воздухе до 2 лет, в неотапливаемых складах 8 ... 10 лет

Продолжение табл. 20.6

Покрытие	Защищаемые металлы и сплавы	Толщина покрытия, мкм	Условия и сроки защиты
состав АК-535 состав ЗИП	Черные и цветметаллы То же	100 ... 120 1000	Межоперационная защита На открытом воздухе — до 1 года, в неотапливаемых складах 10 лет
<p>Примечания: 1. Способ нанесения покрытий — пневматическое распыление, окунание или кистью.</p> <p>2. Среди снимаемых покрытий различают покрытия смываемые, которые после выполнения защитных функций легко удаляются растворителями, и покрытия съемные, которые удаляются в виде сплошной пленки.</p>			

Для изготовления оборудования, находящегося в контакте с кристаллической поваренной солью (шнеки, транспортеры, бункера, элеваторы и т. д.), используют коррозионно-стойкие стали (например, 08Х21Н6Т) или алюминий и его сплавы (АД1, АМг2, АМг5). Применение коррозионно-стойкой стали 12Х18Н10Т в корпусе шнека влажной соли (влажность 4 %, температура среды 50 °С) позволило продлить срок службы этого элемента до 5 лет и более. Из никелевого чугуна, хорошо противостоящего истиранию, изготавливают лопасти к мешалкам, корпуса вакуум-фильтров.

В качестве материалов для оборудования находят широкое применение никель, медь и их сплавы. В ГДР оборудование для сушки соли изготавливают из сплавов меди. Срок эксплуатации этих аппаратов превышает 10 лет. Алюминий АД1 и сплав АМг2 показывают высокую коррозионную стойкость в среде влажной горячей соли при температуре +220 °С. Скорость коррозии этих материалов соответственно составляет 0,006 и 0,12 г/(м<sup>2</sup>·ч). В США с целью увеличения долговечности технологического оборудования производства гексаметафосфата натрия используют коррозионно-стойкие стали. В качестве конструкционного материала аппаратуры сушки сульфата

калия используются стали типа 08Х22Н6Т, 12Х18Н10Т и титан ВТ1-0.

За рубежом для защиты от коррозии бункеров для угля и минерального сырья их внутренняя поверхность футеруется полимерными материалами (полиэтилен, политетрафторэтилен). Облицовочные листы крепятся винтами специальной конструкции, обеспечивающими надежность соединения с защищаемой поверхностью.

Целесообразно изготовление желобов, предназначенных для транспортировки порошков химических веществ, из композиционных материалов, содержащих полиэтилен, полипропилен и стеклоткань.

Для изготовления деталей авиационной сельскохозяйственной аппаратуры, работающей в средах сельскохозяйственных химикатов, целесообразно применение стойких пластмасс и резин: фторопласта, полиэтилена высокого давления, капролона, некоторых стеклопластиков, а также резин на основе фторкаучука, бутилкаучука и некоторых других.

В последние годы в нашей стране основные элементы системы загрузки химикатов авиационной сельскохозяйственной аппаратуры, устанавливаемой на самолетах АН-2, изготавливают из армированных стеклопластиков, устойчивых к воздействию агрессивных сред.

Большой экономический эффект дает применение титановых сплавов при использовании их в аппаратуре сельскохозяйственной авиации взамен малоуглеродистых сталей и алюминиевых сплавов.

## Список литературы

1. Агеев М. Н., Федоров В. Н., Каинова Г. Е. Перспективы применения коррозионно-стойких биметаллических материалов в конструкциях сельхозмашин//Тракторы и сельхозмашины. 1977. № 10. С. 31—33.
2. Вершинина Л. П., Хваткова В. П., Климова Г. В. Скорость коррозии сталей при контакте с активированным углем, пропитанным различными реагентами//Промышленная и санитарная очистка газов. 1982. № 5. С. 12—13.
3. Крымский Г. Г., Стельмашук В. А. Защита от коррозии авиационной сельскохозяйственной техники. М.: Транспорт, 1979. 93 с.
4. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты/Под ред. В. М. Москвина, М.: Стройиздат, 1980. 536 с.

5. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.

6 Штрих Н. Я., Волкова Т. С., Кемельман М. Д. Атмосферная коррозия оцинкованной стали в присутствии перлита//Промышленное строительство. 1975. № 12. С. 41—42.

## Глава 21

# Защита от коррозии при трении поверхностей

### 21.1. Определение. Особенности. Механизм процесса

Коррозию при трении определяют как разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения (ГОСТ 5272—68). Разрушение металла при этом можно рассматривать как коррозионно-механическое изнашивание (ГОСТ 16429—70). В условиях химической коррозии изнашивание происходит в газовой среде или в жидкостях — неэлектролитах. В условиях электрохимической коррозии — в присутствии электролитически проводящей среды.

Изнашивание может быть вызвано трением скольжения, или потоком среды, содержащей или не содержащей твердые частицы.

Примерами деталей, подвергающихся коррозии при трении, могут служить детали рабочих органов и механизмов горных, строительных, сельскохозяйственных, деревообрабатывающих и всех видов транспортных машин, оборудования горно-обогатительной, горно-добывающей, химической, нефтехимической, пищевой, газонефтепромысловой, горно-металлургической и других отраслей промышленности, а также конструкции подвижного состава, железнодорожных рельсов, трубопроводов и конвейеров для многих сыпучих твердых материалов (угля, кокса, руды, известняка, кварцевых пород и т. п.) и др.

От износостойкости трущихся сочленений плунжеров, подпятников, шестерен, подшипников скольжения и качения и т. п. зависит и долговечность топливных, масляных и гидравлических систем летательных аппаратов, наземных передвижных и стационарных устройств, в которых роль рабочей среды выполняют углеводородные жидкости.

5. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.

6 Штрих Н. Я., Волкова Т. С., Кемельман М. Д. Атмосферная коррозия оцинкованной стали в присутствии перлита//Промышленное строительство. 1975. № 12. С. 41—42.

## Глава 21

# Защита от коррозии ~~при трении~~ поверхностей

### 21.1. Определение. Особенности. Механизм процесса

Коррозию при трении определяют как разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения (ГОСТ 5272—68). Разрушение металла при этом можно рассматривать как коррозионно-механическое изнашивание (ГОСТ 16429—70). В условиях химической коррозии изнашивание происходит в газовой среде или в жидкостях — неэлектролитах. В условиях электрохимической коррозии — в присутствии электролитически проводящей среды.

Изнашивание может быть вызвано трением скольжения, или потоком среды, содержащей или не содержащей твердые частицы.

Примерами деталей, подвергающихся коррозии при трении, могут служить детали рабочих органов и механизмов горных, строительных, сельскохозяйственных, деревообрабатывающих и всех видов транспортных машин, оборудования горно-обогатительной, горно-добывающей, химической, нефтехимической, пищевой, газонефтепромысловой, горно-металлургической и других отраслей промышленности, а также конструкции подвижного состава, железнодорожных рельсов, трубопроводов и конвейеров для многих сыпучих твердых материалов (угля, кокса, руды, известняка, кварцевых пород и т. п.) и др.

От износостойкости трущихся сочленений плунжеров, подпятников, шестерен, подшипников скольжения и качения и т. п. зависит и долговечность топливных, масляных и гидравлических систем летательных аппаратов, наземных передвижных и стационарных устройств, в которых роль рабочей среды выполняют углеводородные жидкости.

Скорость коррозии при трении за счет непрерывно обнажающейся поверхности на 1 .. 2 порядка выше, чем на поверхности без трения. Разрушение поверхности металлов в воздушно-абразивной среде — сложный многофакторный процесс, интенсивность этого процесса зависит от скорости окисления и физико-механических параметров образующихся на поверхности окислов. Последние определяются составом газовой среды и содержанием легирующих элементов в сплаве.

Высокие температуры в областях контакта могут повышать химическую активность поверхностей трения, вызывать структурные изменения, облегчать диффузионные процессы и образование вторичных структур на поверхности металла [4]

Присутствие жидкой среды приводит к появлению ряда специфических особенностей при изнашивании металлов:

адсорбция жидкости на металлической поверхности снижает прочность поверхностных слоев основного металла и окислов (проявление «эффекта Ребиндера»);

адсорбция жидкости на абразивных частицах изменяет энергетический баланс в условиях их соударения, воздействие на металл и прочность частиц;

коррозионное разрушение протекает по электрохимическому механизму.

На основании результатов исследования изнашивания стали 08X18H10T при трении по керамике при давлении 0,4 МПа в 5 %-ном растворе  $H_2SO_4$  в условиях электрохимической поляризации произведен расчет участия электрохимического и механического факторов в общем коррозионно-механическом изнашивании (табл. 21.1).

Установлено, что при абразивном воздействии преобладает электрохимическое растворение, а факт перехода металла в пассивное состояние можно объяснить с позиций адсорбционного механизма.

В табл. 21.2 приведены сравнительные данные по скорости коррозионно-механического изнашивания и скорости коррозии сталей, широко применяемых в узлах трения оборудования химических производств [6].

Как видно из табл. 21.2, стали, содержащие никель, устойчивы в растворе серной кислоты. Но при трении скольжения в этой же среде они интенсивно корродируют.

Таблица 21.1

Распределение факторов в общем процессе коррозионно-механического изнашивания стали 08X18H10T

Потенциал трения, В по н. в. э	Скорость коррозионно-механического изнашивания, мм/год	Доля электрохимического ** растворения, %	Потенциал трения, В, по н. в. э	Скорость коррозионно-механического изнашивания, мм/год	Доля электрохимического растворения, %
-0,8	2,5	—	-0,07 *	5,2	—
-0,6	2,2	—	+0,05	12,0	41
-0,4	3,0	—	+0,2 +1,0	15,0	68
-0,3	3,2	—	+1,1	16,0	75
-0,2	1,8	—			

\* Стационарное значение.  
 \*\* Остальное механическое изнашивание (трение при давлении в паре «сталь— керамика» 0,4 МПа в 5 %-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Потери массы металла как при трении по мягкому материалу, так и при абразивном воздействии происходят в основном за счет коррозии.

Продукты коррозии в большинстве случаев имеют относительно слабую адгезию к основному металлу. С ростом интенсивности механического воздействия роль электрохимического фактора убывает и может сводиться к «раз-

Таблица 21.2

Скорости коррозии (*K*) и коррозионно-механического изнашивания (*I*) сталей и сплавов при трении по полиэтилену и керамике  $\left[ 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \text{ c } (1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4), \text{ давление } p = 0,4 \text{ МПа} \right]$

Материал	Скорость, мм/год						
	Без трения <i>K</i>	Трение по полиэтилену			Трение по керамике		
		<i>I</i>	<i>K</i>	<i>K/I</i> , %	<i>I</i>	<i>K</i>	<i>K/I</i> , %
08X21H6M2T	0,0010	1,80	1,80	100	6,00	5,00	83
08X18H10T	0,0010	1,00	1,00	100	7,30	6,40	87
10X17H13M3T	0,0010	0,84	0,80	100	6,00	5,00	83
06XH28MДТ и ХН65МВ	0,0005	0,70	0,70	100	6,10	5,00	82

рыхлению» поверхности металла, т. е. к уменьшению механической прочности и разрушению поверхностного слоя в отдельных микрообъемах.

При трении стационарный потенциал металла сдвигается в сторону отрицательных значений и значительно увеличиваются токи начала пассивации и полной пассивации.

Качество трибослоя различных пар трения оценивали по изменению электродного потенциала. Установлено, что между показателями изнашивания и электродного потенциала наблюдается хорошая корреляция. Это послужило основанием для вывода о том, что более износостойкими являются те металлы, у которых более заторможены анодные процессы.

Способность образовывать на поверхности трения тонкие и относительно прочные защитные окисные пленки обуславливает, в частности, повышенную стойкость коррозионно-стойких сталей к изнашиванию в агрессивной среде.

При этом существенную роль играет относительная механическая прочность металла, незначительность деформации которого способствует сохранению пленки. Процесс изнашивания металлов в твердой абразивной массе определяется соотношением значений твердости изнашиваемого материала и абразива.

В абразивных материалах содержится влага, оказывающая влияние на интенсивность и механизм изнашивания. Установлено, что интенсивность изнашивания образцов из стали Ст3 в потоке влажного абразива примерно на 10 % больше, чем в среде аргона.

Не исключено и адсорбционно-механическое воздействие воды на поверхностные слои металла.

Существенное влияние на интенсивность и закономерности процесса коррозионно-механического изнашивания металлических тел оказывает химический состав среды. Для стали У13 при коррозионно-механическом изнашивании в среде мелких абразивных частиц потери массы в 1,5 раза больше, чем наблюдаемые при раздельном действии коррозионного и механического факторов. С ростом интенсивности воздействия абразивных частиц (испытания с частицами размером 2,0 ... 2,5 мм) влияние коррозионного фактора становится менее заметным. Так, присутствие коррозионной среды снижает сопротивление

абразивному изнашиванию сталей Ст3 и У13 всего на 5 %, а сталей Х12 и Х12Ф1 — на 5 .. 15 %. Это объясняется тем, что крупные абразивные частицы способны внедряться в поверхность металла на глубину, превышающую толщину слоя, подверженного действию коррозионной среды. При абразивном же действии мелких частиц в присутствии коррозионной среды изнашиваются поверхностные окисные пленки или адсорбционные соединения, образующиеся на поверхности металла под влиянием окружающей среды. Существенное снижение коррозионно-механического изнашивания металлов с увеличением концентрации растворов нейтральных солей или щелочей связывают со снижением растворимости кислорода в более концентрированных растворах и повышением прочности образующихся на поверхности пленок.

Установлено, что в обескислороженном растворе NaCl интенсивность изнашивания образцов с увеличением концентрации возрастает почти линейно. В то же время кривые зависимости изнашивания образцов от концентрации раствора хлористого натрия, контактирующего с атмосферой, имеют максимум при концентрации  $\sim 3$  %.

На износостойкость металлов в гидроабразивном потоке оказывает влияние и плотность растворов. Повышение плотности жидкости до плотности абразива способствует переходу абразивных частиц во взвешенное состояние, что уменьшает интенсивность гидроабразивного изнашивания. В кислой абразивосодержащей среде ( $\text{pH} \sim 5$ ) на поверхности металлов, особенно железоуглеродистых сплавов, интенсивно протекают коррозионные процессы, совместно с механическим воздействием интенсифицирующие их разрушение. В нейтральной или щелочной среде ( $\text{pH} \sim 13$ ) интенсивность изнашивания значительно уменьшается вследствие образования на поверхности металлов тонких пассивных пленок продуктов коррозии и адсорбционных ОН-ионов (табл. 21.3). По другим источникам коррозионно-механическое изнашивание сталей марок 20, 45, 3Х13 в водных растворах едкого натра происходит вследствие истирания быстро образующейся окисной пленки [9]. Установлено также, что основным фактором, определяющим износостойкость сталей в водной суспензии угольного шлама, является не их твердость, а коррозионная стойкость.

Таблица 21.3

Относительная износостойкость материалов  
при гидроабразивном изнашивании

Материал и термообработка	Водная среда с pH		
	7	5	~13
Стали: 20	0,74	0,90	0,55
45 нормализация	1,00	1,00	1,00
45, закалка, отпуск при 200 °С	—	—	1,62
У8А	1,36	1,06	—
12Х18Н10Т	1,64	11,50	0,91
20Х13	1,30	10,70	—
40Х13	1,54	12,90	0,99
40Х13, закалка	—	—	1,54
110Г13Л	0,55	0,65	1,36
Чугуны: СЧ 12-28	0,30	0,85	0,31
СЧ 18-36	0,36	0,93	0,55
ВЧ 40-10	0,35	0,90	0,68
Сплав 130Х16М	1,81	19,50	1,15
Титан ВТ1	1,23	11,00	0,63
Бронза БрАЖ9-4	0,96	14,15	0,43
Дюралюминий Д1	0,19	2,89	—

Интенсивность изнашивания в коррозионных средах во многих случаях зависит от природы металла и химического состава сплава.

Высокой устойчивостью к коррозионно-механическому изнашиванию обладают высоколегированные коррозионно-стойкие стали. Более высокую стойкость в сравнении с углеродистой имеют низколегированные стали.

## 21.2. Методы предотвращения коррозии при трении

Организационные мероприятия, направленные на уменьшение коррозионно-механического изнашивания, предусматривают реализацию так называемой триботехнической цепочки [2]: подбор материалов, конструкция, технология обработки, монтаж, режим эксплуатации.

К методам предотвращения изнашивания твердых тел при трении в коррозионной среде относят подбор материалов и покрытий, применение эффективных смазочных

материалов или ингибиторов коррозии, а также электрохимическую защиту.

Применение высоколегированных сталей с коррозионной стойкостью не ниже 4-го балла по ГОСТ 13819—68 при отсутствии склонности материала к межкристаллитной коррозии, структурно-избирательной коррозии, коррозионному растрескиванию, точечной коррозии позволяет повысить срок службы ряда конструкций.

Высокой стойкостью к коррозии при трении в агрессивных средах обладают аустенитные марганцовистые стали, чугуны с шаровидным графитом, высокохромистые чугуны с молибденом.

ГОСТ 11849—76 включает три марки низколегированных коррозионно-стойких чугунов, предназначенных:

1) ЧНХТ — для трущихся деталей поршневых двигателей внутреннего сгорания, газомоторных компрессоров, а также целлюлозно-бумажного производства, работающих в условиях изнашивания в газовых агрессивных средах и водяных растворах;

2) ЧН1ХМД — для деталей поршневых машин, двигателей внутреннего сгорания и компрессоров, работающих в условиях изнашивания и газовой коррозии (продукты сгорания топлива, технический кислород и др.);

3) ЧН1МШ — то же, что ЧНХТ и ЧН1ХМД, но с повышенными механическими свойствами и термостойкостью при температуре эксплуатации до 500 °С.

Разработаны и внедрены в производство биметаллические трубы из стали 30 + Х12, что привело к повышению долговечности пульповодов в 3 ... 5 раз. Перспективен путь повышения работоспособности деталей, эксплуатирующихся при трении в различных средах с помощью специальных покрытий или введением в рабочую среду веществ, восстанавливающих в процессе фрикционного взаимодействия поверхностные защитные пленки.

Нанесение на контактные поверхности пористых маслостойких пленок металлов — одно из основных направлений повышения долговечности ограниченно-подвижных шарниров, работающих в условиях коррозионно-механического изнашивания [3]. Для защиты металлических поверхностей от изнашивания в условиях влияния различных агрессивных сред используют покрытия на основе эпоксидной, фенолформальдегидной, перхлорвиниловой

смола, каменноугольного пека и их различных модификаций с наполнителями. Высокие адгезионные свойства фосфатных твердых смазочных покрытий позволяют наносить их даже на стали с плохими адгезионными характеристиками, в том числе на стали аустенитного класса.

Для снижения коррозионно-механического изнашивания в среде электролитов эффективными являются следующие способы подавления электрохимической коррозии [6].

При трении скольжения по мягкому материалу (полиэтилену, графиту и т. п.) необходимо смещать потенциал пары в область пассивации. Такое смещение осуществляется несколькими способами: приложением потенциала от постороннего источника тока; применением одного из трущихся материалов пары с добавкой электроположительных металлов; использованием смазочно-охлаждающих жидкостей, содержащих ингибиторы коррозии; применением материалов с повышенной анодной пассивируемостью. Весьма эффективно использование термодинамически устойчивых материалов.

При абразивном воздействии необходимо смещать потенциал трущихся металлов в катодную область, применять термодинамически устойчивые материалы, уменьшать количество абразивных частиц в пульпе, снижать скорость скольжения частиц и их давление на металл в агрессивной среде, применять ингибиторы коррозии только адсорбционного действия, подщелачивать рабочую среду до pH 12 ... 14.

При выборе материалов для узлов трения рекомендуют [8] учитывать электрохимическую активность смазочной среды. Так, например, в окислительных смазочных средах необходимо использовать чугун, легированный легко пассивирующимися элементами (например, Al), а в безокислительных средах — легированный элементами, которые хорошо работают в режиме избирательного переноса.

Один из эффективных способов снижения потерь от коррозии при трении — замена металлических изнашиваемых изделий на неметаллические.

В узлах трения оборудования химических производств все большее распространение получают высокотвердые

неметаллические материалы, такие, как силицированные СГ-М, СГ-П, СГ-Г (ТУ 48-01-77—71) и боросилицированные графиты БСГ-60 (ТУ 48-01-68—77), самосвязанный карбид кремния С-2, минералокерамика ЦМ-332.

Основное преимущество графитокарбидокремниевых композиций — их высокая износостойкость по сравнению с другими металлическими и неметаллическими материалами. Силицированный графит может работать в торцовых уплотнениях и в подшипниках скольжения в паре со всеми типами полимерных материалов и материалов на основе углерода, причем износостойкость его в 10 ... 100 раз выше, чем других материалов. Силицированный графит применим в узлах трения, контактирующих с любыми агрессивными средами, кроме соединений фтора, брома, иода, концентрированных растворов щелочей и сильных окислителей. Минералокерамические материалы хрупки и склонны к трещинообразованию при резких перепадах температуры, поэтому втулки из них следует запрессовывать в металлические обоймы, а также избегать их использования при ударных и вибрационных нагрузках.

В некоторых случаях, например в целлюлозно-бумажной промышленности, втулки и вкладыши подшипников кислотных насосов и др. изготовляют из древеснослоистых пластиков (ДСП).

В тех случаях, когда использование таких материалов, как бронза, баббиты, металлокерамика и т. п., недопустимо из-за контактирования пары трения с агрессивной средой, применяют углеграфиты. Эти материалы имеют высокую химическую стойкость в большинстве основных агрессивных сред; их используют для изготовления уплотнительных колец, подшипников скольжения, лопаток роторных воздуходувок и т. п.

Перспективны литые графитопласты типа АТМ-2 для деталей узлов трения, работающих в бензине, керосине, растворах щелочей, слабых кислот и органических растворителях.

В химической промышленности, в частности, в конструкциях линий пневмопроводов для транспортирования сыпучих материалов (апатит, фосфорит), как заменитель коррозионно-стойких сталей, используют дешевый и не дефицитный материал — каменные отливки.

Высокие прочностные свойства металла в сочетании с коррозионной, термической и абразивной стойкостью силикатного материала имеют эмалированные изделия. Для придания эмалированным деталям высокой точности и правильности геометрической формы возможно их шлифование кругами из синтетических алмазов и специальная тепловая обработка.

Для изготовления подшипников скольжения насосов, реакторов и другого оборудования, колец торцовых уплотнений, распределительных шайб барабанных вакуум-фильтров и ряда других ответственных деталей применяют [2] полимерные материалы, в первую очередь антифрикционные композиции на основе фторопласта.

Широкое использование для снижения коррозионно-механического изнашивания металлоконструкций находят анодные ингибиторы коррозии. Эффективность их применения обусловлена тем, что механическое воздействие ускоряет анодную реакцию [7], при этом скорость катодной реакции практически не изменяется. Изучено влияние ингибиторов коррозии различного состава (нитрит, хромат и силикат натрия, едкий натр и др.) на механическое изнашивание стали Ст3 применительно к условиям эксплуатации оборудования горно-обогатительных комбинатов [1].

При непрерывном обновлении поверхности в принципе существует возможность подавления электрохимической коррозии наиболее эффективными ингибиторами, которые могут оказывать заметное влияние и на катодный процесс.

Исследовано влияние ингибитора фенилантранилата натрия (ФАН) на коррозионное и электрохимическое поведение сталей Армко, 30ХГСА и 10Х18Н10Т в воде и боратных буферных растворах ( $\text{pH} = 7,36$ ), содержащих агрессивные натриевые соли галогенидов, нитрата, роданида, ацетата, сульфата, фторида и трихлорацетата натрия [5]. Установлено, что ФАН не уступает по эффективности известному неорганическому пассиватору нитриту натрия и способен защитить от коррозии также алюминий и цинк.

Доля электрохимической коррозии в изнашивании мелких тел рудоразмольного оборудования (шаров, стерж-

ней) при мокром измельчении руды составляет 50 % и более. Применение таких ингибиторов, как нитрит, хромат и силикат натрия, может привести к снижению расхода металла в указанных условиях в среднем на 40 ... 60 % [7].

Применение смазочных материалов различного химического состава играет существенную роль в формировании поверхностных структур контактирующих твердых тел. Значительно улучшить условия фрикционного взаимодействия твердых тел позволяет применение дисульфида молибдена в качестве эффективного твердого смазочного материала [2].

Большие возможности снижения потерь металла от коррозии при трении заключены в использовании металлополимерных или полимерных пар трения.

### Список литературы

1. Балашов Г. В., Щербаков О. К., Лебедев А. Н. Эффективность анодных ингибиторов коррозии при коррозионно-эрозионном износе углеродистой стали//Защита металлов. 1982. Т. 18. № 3, с. 474—476.
2. «Влияние среды на взаимодействие твердых тел при трении». Всесоюз. научн.-техн. конференция. Тез. докл. Днепропетровск, 1984. 245 с.
4. Жеглов О. С., Соколов В. Ю., Кремешный В. М. Повышение долговечности ограниченно подвижных шарниров в условиях коррозионно-механического изнашивания//Трение и износ. 1982. Т. 3. № 5. С. 850—859.
4. Клейст И. Р. Основы выбора материалов для работы в условиях газообразного изнашивания//Трение и износ. 1980. Т. 1. № 2. С. 268—271.
5. Кузнецов Ю. И., Розенфельд И. Л., Кузнецова И. Б. Исследование фенилантрацилатата натрия в качестве ингибитора коррозии сталей в нейтральных средах//Защита металлов. 1982. Т. 18. № 3. С. 462—465.
6. Лазарев Г. Е., Афанасьев К. И., Тамазов И. И. Исследование процесса коррозионно-механического изнашивания//Трение и износ. 1984. Т. 5. № 5. С. 889—895.
7. Лебедев А. Н., Щербаков О. К., Балашов Г. В. Коррозионно-эрозионный износ стали в условиях работы рудоразмольного оборудования//Защита металлов. 1980. Т. 16. № 3. С. 327—331.
8. Макаров Ю. Р. Электрохимические процессы при трении серых чугунов//Фрикционное взаимодействие твердых тел с учетом среды. Иваново, 1982. с. 123—127.
9. Holy G. R., Vednar I. S. Erosion—corrosion of selected metals in coal washing plant environments. — Mater. Perform. 1983, 22, D 4. P. 9—14.

## Глава 22

**Защита от коррозии под напряжением****22.1. Коррозия под напряжением.****Основные положения. Факторы**

Поверхностные дефекты, напряжения в металле и воздействие агрессивных сред могут привести к коррозии под напряжением. При этом трещина распространяется как по границам кристалла (межкристаллитное разрушение), так и через тело зерна (транскристаллитное разрушение).

Существует несколько теоретических концепций, раскрывающих механизм процесса коррозии под напряжением (электрохимическая, сорбционная, адсорбционно-электрохимическая и др.) [4].

В результате анализа этих концепций и материала исследований случаев разрушения элементов конструкций машин и оборудования предложено рассматривать процесс коррозии под напряжением как следствие циклического механоэлектрохимического эффекта в агрессивных средах [3]. В местах поверхностных дефектов и на участках концентрации напряжений происходит образование микротрещин. Среда воздействует химически, увеличивая растрескивание, и электрохимически, способствуя ускорению развития трещины. Функционирует микрокоррозионная пара: вершина трещины, представляющая обнаженные кристаллы металла, — анод, остальная поверхность под окисной пленкой — катод. Накапливающиеся на аноде продукты коррозии закупоривают трещину, так как их объем превышает объем металла в 1,5 ... 2 раза и расклинивают ее. Выделяющийся на катодных участках водород приводит к частичному восстановлению окисной пленки. Макрокоррозионная пара смещается по поверхности, и до расклинивания трещины продуктами коррозии в вершине трещины происходит изменение знака на отрицательный. Интенсивное выделение водорода на катоде способствует дальнейшему охрупчиванию и разрушению металла.

Началу процесса коррозии под напряжением способствуют следующие факторы: структурная гетерогенность

поверхности, неоднородность окисных пленок, наличие загрязнений, щелевые эффекты, микрорельеф, микротрещины, локальные внешние и внутренние напряжения, градиенты концентраций агрессивных веществ в электролите и неравномерное его распределение по поверхности материала изделия.

Росту трещин при коррозии под напряжением способствуют факторы проникновения агрессивных растворов в трещину, химическое растворение металла, образование и функционирование макрокоррозионной пары «вершина—поверхность трещины», расклинивающий эффект продуктами коррозии, наводороживание металла и образование гидридов металла, вызывающих его охрупчивание. Описанные факторы действуют непрерывно во времени и циклически по мере развития трещины. Борьбу с указанным видом коррозии ведут в направлении устранения отмеченных факторов.

## 22.2. Механизм и модели процесса коррозии

Коррозию под напряжением стимулируют активаторы, например хлор-ионы, и окислители, например кислород.

Причина возникновения зародышей трещин — скопление дислокаций.

При напряжении, равном или превышающем предел текучести, происходит пластическая деформация металла, сопровождающаяся движением дислокаций. Механические напряжения смещают атом металла из его равновесного положения в кристаллической решетке и тем самым увеличивают его энергию. Энергия атома, находящегося на линии дислокаций, на значение  $Q_d \cong 42$  кДж/моль выше энергии атома, находящегося в равновесном положении. Для того чтобы перейти в дислоцированное состояние, атом должен сместиться из равновесного положения на расстояние

$$l_{см} = \epsilon_d a,$$

где  $a$  — минимальное межатомное расстояние.

Атом переходит в дислоцированное состояние, когда смещение его от равновесного состояния отвечает деформации  $\epsilon_d$ . При пластической деформации смещение атомов происходит обычно в плоскостях, расположенных под

углом в  $45^\circ$  к действующему напряжению  $\sigma$ , МПа. Сдвиговое напряжение  $\sigma_1$ , действующее на атом, составит

$$\sigma_1 = (\cos 45^\circ) \sigma;$$

$$\sigma = \varepsilon E.$$

Отсюда

$$\sigma = \varepsilon E / \cos 45^\circ = \varepsilon E / 0,7.$$

При смещении из равновесного состояния, отвечающего деформации  $\varepsilon_d$ , энергия атома возрастает на  $Q_d \cong \cong 42$  кДж/моль  $\cong 4,2 \cdot 10^4$  Дж/моль:

$$Q_d = 4,2 \cdot 10^4 = 0,5 l_{cm} \sigma =$$

$$= (0,5 a \varepsilon_d \varepsilon E_c) / (0,7 n) = 4,5 \cdot 10^{+5},$$

где  $a = 2,5 \cdot 10^{-10}$  м — минимальное межатомное расстояние для железа;  $E_c = 80 \cdot 10^9$  Па — модуль сдвига;  $n = = 3,18 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup> — количество атомов железа в монослое на площади в 1 м<sup>2</sup>.

Величина  $(0,7 a \varepsilon_d) / n$  называется активационным объемом  $V$ . Если энергия выражается в кДж/моль, а напряжение — в МПа, то для железа

$$V = (0,7 \cdot 2,5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6) / 3,18 \cdot 10^{-5} \cong$$

$$\cong 1,6 \cdot 10^{-3}.$$

Энергия активации процесса разрушения вследствие воздействия механических напряжений изменяется на величину  $\Delta Q_1$ :

$$\Delta Q_1 = V \gamma \sigma,$$

где  $\gamma$  — коэффициент перенапряжения.

Физический смысл коэффициента перенапряжения  $\gamma$  можно представить, рассмотрев действие напряжения на цепочку атомов, находящуюся рядом с цепочкой атомов в экстраплоскости. В первом приближении можно принять, что длина экстраплоскости  $l$  составляет половину расстояния между соседними дислокациями:

$$l = 0,5 / \rho^{0,5},$$

где  $\rho$  — плотность дислокаций, см<sup>-2</sup>.

В цепочке атомов длиной  $l$  находится  $n$  атомов:

$$n = l/a = 0,5/(\rho^{0,5}).$$

При напряжении  $\sigma$  деформация для каждого межатомного расстояния  $\epsilon_0$  составит:

$$\epsilon_0 = \Delta a/a = \sigma/E_c,$$

где  $E_c$  — модуль упругости. Отсюда

$$\Delta a = \epsilon_0 a.$$

Суммарное изменение длины атомной цепочки при этом составит

$$\Delta l = n \cdot \Delta a$$

и суммарная деформация

$$\sum \epsilon = \Delta l/l = n \Delta a/l = n \epsilon_0 = n \sigma/E_c.$$

Если  $\sum \epsilon = \epsilon_d$ , расстояние между последним атомом в экстраплоскости и соседним с ним атомом в цепочке атомов будет таково, что произойдет пластическая деформация. Таким образом, в рассматриваемой ситуации при напряжении  $\sigma$  деформация как бы увеличилась в  $n$  раз:

$$n = \sum \epsilon / \epsilon_0.$$

Величина  $n$  называется коэффициентом перенапряжения  $\gamma$ :

$$\gamma = n = 0,5/(\rho^{0,5} a).$$

Напряжение, вызывающее пластическую деформацию, может быть оценено по зависимости

$$\sigma = (\epsilon_d E_c \rho^{0,5} a) / 0,5 = 0,6 E_c \rho^{0,5} a,$$

поскольку  $\epsilon_d = 0,3$ . Для монокристаллов  $\rho \cong 10^5$  см<sup>-2</sup>. Между рассчитанными по этой зависимости и экспериментально определенными напряжениями сдвига монокристаллов имеет место удовлетворительное согласование (табл. 22.1). Последнее обстоятельство свидетельствует о правильности сделанных допущений. Оценим величину  $\gamma$  при напряжениях, близких к пределу текучести. Из теоретических соображений вытекает следующая зависимость:

$$\sigma = \alpha E b \rho^{0,5}.$$

Таблица 22.1

Расчетные и экспериментально определенные напряжения сдвига монокристаллов

Металл	$E_c \cdot 10^4$ , МПа	$\alpha \cdot 10^{-8}$ , см	Напряжение сдвига, МПа	
			расчетное	экспериментальное
Cu	12,50	2,55	0,61	0,22 ... 1,00
Ag	8,05	2,88	0,44	0,48 ... 0,60
Au	8,02	2,88	0,44	0,90
Fe	21,70	2,50	1,00	2,90
Mg	4,52	3,20	0,27	0,83
Zn	9,40	2,66	0,47	0,20 ... 0,90
Cd	6,35	2,97	0,36	0,46 .. 0,58
Zn ( $\rho = 10^4$ см <sup>-2</sup> )	9,40	2,66	0,15	0,32

В среднем для 10 наиболее употребимых металлов  $\alpha = 0,7$ . При разрушении металла, т. е. при напряжении, равном пределу прочности согласно теоретическим представлениям, плотность дислокаций должна быть близкой к  $10^{-12}$  см<sup>-2</sup>. В соответствии с экспериментальными данными в среднем для 10 металлов при напряжении, равном пределу прочности, плотность дислокаций составляет  $3,1 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Для сплавов на основе железа при напряжении, равном пределу прочности, деформация близка к 0,5 ( $\epsilon = 0,5$ ). Плотности дислокаций и деформаций в первом приближении связаны следующей зависимостью:

$$\rho = K\epsilon^{0,5}.$$

Отсюда при напряжении, равном пределу прочности, справедливо

$$3,1 \cdot 10^{11} = K (0,5)^{0,5}.$$

При этом

$$K = 3,1 \cdot 10^{11} / 0,5^{0,5} \cong 4,4 \cdot 10^{11};$$

$$\rho = 4,4 \cdot 10^{11} (\epsilon)^{0,5}.$$

Предел текучести отвечает деформации 0,002 (0,2 %). Отсюда плотность дислокации, см<sup>-2</sup>, при напряжении, равном пределу текучести:

$$\rho_T = 4,4 \cdot 10^{11} (0,002)^{0,5} = 2 \cdot 10^{10}.$$

Соответственно и величина  $\gamma_T$ , отвечающая пределу текучести для сплавов железа, составит

$$\gamma_T \cong 0,5 / [(2 \cdot 10^{10})^{0,5} \cdot 2,5 \cdot 10^{-8}] \cong 140.$$

На практике отмечены значения 150 ... 200.

Плоское скопление дислокаций, порождающее трещину, образуется в том случае, когда движение дислокации блокируется каким-либо препятствием. Путь, пройденный дислокацией до блокировки,  $L \cong 3 \cdot 10^{-6}$  см. Скорость движения дислокаций в первом приближении

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp [-(Q - V\gamma\sigma)/RT],$$

где  $\dot{\epsilon}_0 \cong 4,9 \cdot 10^5$  см/с — скорость звука в стали;  $Q = 272$  кДж/моль — энергия активации самодиффузии в аустените;  $V = 1,6 \cdot 10^{-3}$  — активационный объем;  $\gamma = 150$  — коэффициент перенапряжения для стали типа 08X18H10T при температуре 300 °С. Время до образования плоского скопления дислокаций, т. е. до момента начала разрушения  $\tau$ , ч, составит при температуре 300 °С:

$$\tau = L/(\dot{\epsilon} \cdot 3600) = [3 \cdot 10^{-6}/(4,9 \cdot 10^5 \cdot 3600)] \times \\ \times \exp [(272 - 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 150\sigma)/(8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 573)].$$

Процесс механических испытаний длится примерно 0,1 ч. Можно оценить напряжение, при котором произойдет разрушение стали, т. е. величину  $\sigma_b$ . Логарифмируя, получаем

$$\lg 0,1 = \lg [3 \cdot 10^{-6}/(4,9 \cdot 10^5 \cdot 3600)] + \\ + (272 - 0,24\sigma)/(2,3 \cdot 8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 573) = \\ = -14,8 + (272 - 0,24\sigma)/10,9 = -1.$$

Отсюда

$$272 - (14,8 - 1) \cdot 10,9 = 0,24\sigma;$$

$\sigma = 510$  МПа. Заметим, что для аустенитных коррозионно-стойких сталей  $\sigma_b$  близко к 500 МПа. Согласование расчетного и экспериментального значений свидетельствует о правильности сделанных допущений.

Энергия поверхностных атомов металла может измениться вследствие протекания на поверхности металла электрохимических процессов. Если стационарный по-

тенциал металла более положителен, чем потенциал нулевого заряда, молекулы воды в двойном электрическом слое ориентированы к металлу отрицательным зарядом диполя. При этом энергия электрона в поверхностном слое металла возрастает. При температуре, близкой к комнатной, электроны в металле вырождены, т. е. они занимают энергетические уровни с минимальной энергией. В связи с этим электрон отдает избыточную энергию поверхностному атому металла, который получает дополнительную энергию:

$$\Delta Q_2 = \alpha n F (E_{ст} - E_{н.з.}),$$

где  $\alpha = 0,5$  — коэффициент переноса;  $n$  — валентность металла;  $F = 96,5$  кДж/эВ;  $E_{ст}$  — стационарный потенциал металла;  $E_{н.з.}$  — потенциал нулевого заряда.

При контакте с коррозионной средой металл может находиться либо в активном, либо в пассивном состоянии. В последнем случае поверхностные атомы металла, взаимодействуя со средой, образуют защитный пассивирующий слой. Энергия атомов при этом снижается. В связи с этим соответственно увеличивается эффективная энергия активации процесса движения дислокаций. Если металл находится в активном состоянии, то энергия поверхностных атомов увеличивается на  $\Delta Q_2$ . Соответственно снижается эффективная энергия активации движения дислокаций и ускоряется их перемещение. Последнее обстоятельство ведет к уменьшению времени до образования плоского скопления дислокаций и зарождения трещин.

Процесс нарушения пассивного состояния на аустенитной хромоникелевой стали связан с протеканием реакции



с участием хлор-иона из раствора. Равновесный потенциал этой реакции (потенциал пробы)

$$E = E^0 + (RT/2nF) \lg C_{\text{O}_2} - (RT/nF) 3 \lg C_{\text{Cl}^-},$$

где  $E^0$  — равновесный потенциал;  $C_{\text{O}_2}$ ,  $C_{\text{Cl}^-}$  — соответственно концентрации кислорода и хлор-иона. Величины, характеризующие эту реакцию, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (табл. 22.2).

При потенциалах более положительных, чем потенциал пробы, аустенитная коррозионно-стойкая сталь

Таблица 22.2

**Электрохимические характеристики реакции,  
вызывающей нарушение пассивного состояния**

Метод определения	Характеристика			
	$E^0$ В	$\Delta \lg i / \Delta \lg C_{Cl^-}$	$\Delta E_{пр} / \Delta \lg C_{Cl^-}$	
Расчет	0,15	4,5	0,045	
Эксперимент	0,2 ... 0,3	3 ... 4,5	0,04 .. 0,20	
Метод определения	Характеристика			
	$\Delta E_{пр} / \Delta \lg C_{O_2}$	$b = RT / \beta n F$	$E_{пр} / \Delta pH$ при pH 3 10	$\Delta E_{пр} / dT$
Расчет	0,008	0,03	0	$-10^{-3}$
Эксперимент	0,015	0,014 .. 0,05	0	$-2 \cdot 10^{-3}$
Примечание. $i$ — плотность анодного тока; $\Delta E_{пр}$ — изменение потенциала пробоя				

растворяется в активном состоянии. Энергия поверхностных атомов при этом возрастает на величину

$$\Delta Q_2 = \alpha n F (E_{ci} - E_{нз}),$$

где  $E_{ci} = -0,2$  В — стационарный потенциал при концентрации кислорода, близкой к 1 мг/л;  $E_{нз} = -0,45$  В — потенциал нулевого заряда при концентрации хлор-иона, близкой к 1 мг/л.

С учетом изложенного при концентрации кислорода и хлор-иона 1 мг/л при напряжении, близком к пределу текучести (порядка 200 МПа) и температуре 300 °С, время  $\tau_0$  до разрушения аустенитной коррозионно-стойкой стали вследствие протекания коррозионного растрескивания может быть оценено:

$$\begin{aligned} \lg \tau_0 = & \lg [3 \cdot 10^{-6} / (4,9 \cdot 10^5 \cdot 3600)] + \\ & + [272 - 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 200 - 0,5 \cdot 2 \cdot 96,5 (-0,2 + \\ & + 0,45)] / (2,3 \cdot 8,3 \cdot 0,573) = \lg (1,7 \cdot 10^{-5}) + \\ & + 18,26 \cong 3,5. \end{aligned}$$

Значение стационарного потенциала зависит от концентрации кислорода. Коррозионное растрескивание происходит в том случае, когда стационарный потенциал более положителен, нежели потенциал пробоя. В связи с этим стационарный потенциал будет отвечать точке пересечения катодной поляризационной кривой реакции ионизации кислорода

$$\lg i_{O_2} = k_1 + \lg C_{O_2} - \alpha FE / (2,3RT)$$

и анодной поляризационной кривой, где  $k_1$  — постоянная величина.

Растворение коррозионно-стойкой стали в активном состоянии

$$\lg i_a = k_2 + \alpha nFE / (2,3RT),$$

где  $k_2$  — постоянная величина.

При стационарном состоянии  $i_{O_2} = i_a$ ,

тогда

$$k_1 + C_{O_2} - \alpha nE / (2,3RT) = k_2 + \alpha nFE / (RT \cdot 2,3);$$

$$\alpha F (1 + n) E / (2,3RT) = k_1 + k_2 + C_{O_2};$$

$$E = \{(k_1 + k_2) 2,3RT / [\alpha F (1 + n)]\} + 2,3RTC_{O_2} / [\alpha F (1 + n)].$$

Отсюда

$$\Delta \lg \tau / \Delta \lg C_{O_2} \cong -0,33.$$

С изменением концентрации кислорода изменится и время, за которое дислокация пройдет путь  $L$ :

$$\begin{aligned} \Delta \lg \tau &= -(\alpha FRT \Delta \lg C_{O_2}) / \alpha F (1 + n) RT = \\ &= -\Delta \lg C_{O_2} / (1 + n) = -0,33 \Delta \lg C_{O_2} \text{ при } n = 2. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\Delta \lg \tau / \Delta \lg C_{O_2} \cong -0,33.$$

Экспериментально полученное значение близко к 0,5.

Потенциал нулевого заряда зависит от концентрации хлор-иона.

В работе [1] показано, что

$$\Delta \lg \tau / \Delta \lg C_{Cl^-} \cong -1,5.$$

Это близко к экспериментально полученным данным. С учетом изложенного время до начала образования трещин, т. е. время до начала разрушения, вследствие коррозионного растрескивания при температуре 300 °С

$$\begin{aligned} \lg \tau &= \lg \tau_0 - 0,5 \lg C_{O_2} - 1,5 \lg C_{Cl^-} = \\ &= 3,5 - 0,5 \lg C_{O_2} - 1,5 \lg C_{Cl^-}, \end{aligned}$$

где  $C_{O_2}$  и  $C_{Cl^-}$  — соответственно концентрация кислорода и хлор-иона, мг/кг.

Экспериментально получена зависимость

$$\lg \tau = 3,3 - 0,5 \lg C_{O_2} - 1,5 \lg C_{Cl^-}.$$

Экспериментально определенные значения  $\lg \tau_0$  для различных температур приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	20	110	154	300
$\lg \tau_0$	16,1	8,5	8,75	3,3

С изменением потенциала металла меняется и время до разрушения:

$$\begin{aligned} d \lg \tau / dE &= -\alpha n F / 2,3RT = \\ &= -(0,5 \cdot 2 \cdot 96,5) / (2,3 \cdot 8,3 \cdot 0,427). \end{aligned}$$

При температуре 154 °С (427 К) в насыщенном кипящем растворе NaCl рассматриваемая величина составляет минус (16 ... 75). С изменением значения механических напряжений изменяется и время до разрушения:

$$d \lg \tau / d\sigma = -(V\gamma) / (2,3RT).$$

С увеличением рН время до разрушения возрастает:

$$d \lg \tau / d \text{pH} \cong 1.$$

Рассчитанные согласно развитым представлениям и экспериментально определенные данные о стойкости аустенитной стали к коррозии под напряжением находятся в удовлетворительном согласовании (табл. 22.3).

Таблица 22.3

Экспериментальные и расчетные данные по стойкости аустенитных сталей типа 08X18H10T к коррозии под напряжением

C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> , мг/л	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , мг/л	t, °C	lg τ (τ, ч, время до разрушения)	
			Экспериментальное	Расчетное
5,2·10 <sup>2</sup>	1	80 ... 90	5,0	4,4
5,2·10 <sup>2</sup>	0,4	90 ... 100	4,8	4,7
3,9·10 <sup>4</sup>	0,02	100	1,4	2,4
4·10 <sup>5</sup>	0,02	100	1,4 ÷ 2,2	1,0
1	350	240 ... 260	2,8	2,0
0,05	42,8	260 ... 315	3,6	4,3
100	0,02	310	2,3	1,1
10	0,5 ... 1	350	2,8	1,9
0,1	1,5 ... 3	350	3,2	3,9
0,1	3	330	3,2	4,5
10	—	330	2,8	1,8
10	0,4	330	2,8	1,9
10	0,5	260	3,3	1,9
2	0,5	260	3,3	3,0
10	0,05	260	3,3	2,4
2	0,05	260	3,3	3,5
10	10	300	1,6	1,0
1	10	300	2,1	2,8
10	1,2	300	2,8	1,7
0,1	1,2	300	3,2	3,5
0,55	90	300	1,2	2,7
0,65	80	300	0,8	2,6
0,45	100	300	1,2	2,8
3,7·10 <sup>4</sup>	40	300	2,3	4,6
0,1	38 ... 42	350	2,3	4,0
0,1	40	330	2,3	3,9

Плоское скопление дислокаций образуется при блокировке их у какого-либо препятствия. Дислокация может обойти препятствие поперечным скольжением. Увеличение содержания никеля в аустенитной стали облегчает поперечное скольжение. Это обстоятельство снижает вероятность образования плоского скопления дислокаций и соответственно увеличивает стойкость аустенитных коррозионно-стойких сталей к коррозионному растрескиванию. При содержании никеля (40 ... 50 %) дислокации обходят поперечным скольжением препятствия, находящиеся в зерне аустенита, и достигают его границ. Обойти

поперечным скольжением границу зерна дислокация не может. Вследствие этого дислокации скапливаются на границе зерен. При этом на границе зерен образуются зародыши трещин и происходит межкристаллитное коррозионное растрескивание, характерное для сталей с высоким содержанием никеля и сплавов.

При уменьшении содержания никеля до 9 ... 10 % в стали появляется  $\alpha$ -фаза с ОЦК-решеткой. В ОЦК кристаллической решетке поперечное скольжение дислокации облегчено. В связи с этим при уменьшении содержания никеля ниже 9 ... 10 % стойкость стали к коррозионному растрескиванию возрастает. Следует иметь в виду, что при низком содержании никеля сталь в хлоридсодержащих средах будет находиться в активном состоянии и скорость коррозии ее будет велика.

Заметим, что  $\alpha$ -фаза выпадает при определенной степени деформации аустенитной стали. При этом стойкость стали к растрескиванию увеличивается. При малых степенях деформации  $\alpha$ -фаза не выпадает. В связи с этим с ростом степени деформации до 10 % стойкость аустенитной стали к коррозионному растрескиванию снижается.

Рассмотрим коррозию под напряжением перлитных сталей.

Коррозионное растрескивание происходит в условиях, когда может реализоваться активно-пассивный элемент. В таких условиях в присутствии активатора при некотором потенциале нарушается пассивное состояние.

Для каждой среды существует некоторая критическая концентрация хлор-иона, в случае превышения которой нарушается пассивное состояние на железе. На пластически деформированном металле критическая концентрация хлор-иона меньше, чем на недеформированном (табл. 22.4).

Если концентрация хлор-иона равна критической для недеформированного металла, последний будет находиться в пассивном состоянии, в то время как на пластически деформированных участках металла в этой среде пассивное состояние будет нарушено. В такой ситуации начинает действовать активно-пассивный элемент, вызывающий коррозию под напряжением. Критическая концентрация снижается с ростом температуры (табл. 22.5).

Таблица 22.4

**Влияние деформации и состава среды на значение критической концентрации хлор-иона (в случае железа)**

рН среды	Критическая концентрация хлор-иона, г/моль	
	Недеформированный металл	Степень деформации металла 20 %
7,0	$4 \cdot 10^{-5}$	—
11,3	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
12,0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
12,9	$4,3 \cdot 10^{-3}$	—

Попадание хлор-иона в дистиллированную воду даже в незначительных количествах нарушает пассивное состояние на низколегированных высокопрочных сталях. Так, в дистиллированной воде при напряжении 1450 МПа разрушение сталей 40ХГСНА и ВКС-1 произошло через 22 и 47 сут. соответственно.

Время до разрушения зависит от значения приложенных напряжений. Для высокопрочных сталей  $\gamma \cong 25$ . Если значение напряжения дано в МПа, то для прочных сталей (с  $\gamma = 10$ )  $d \lg \tau/d\sigma$  должно быть для температуры 100 °С равным  $6 \cdot 10^{-4}$ . Экспериментально полученные значения близки к  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Таблица 22.5

**Влияние температуры на значение критической концентрации хлор-иона для железа**

Температура, °С		0	20	
Критическая концентрация хлор-иона, г/моль	рН = 7	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	
	рН = 12	—	$2,4 \cdot 10^{-3}$	
Температура, °С		40	60	80
Критическая концентрация хлор-иона, г/моль	рН = 7	$0,8 \cdot 10^{-5}$	—	—
	рН = 12	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$

Рассмотрим влияние коррозионной среды на стойкость сталей к знакопеременной нагрузке. Знакопеременное напряжение  $\sigma_n$  увеличит энергию рассматриваемого атома на

$$\Delta Q = V\gamma\sigma_n.$$

Время, за которое напряжение увеличится на 1 МПа:

$$\tau_0 = \tau_n/\sigma,$$

где  $\tau_n$  — длительность полупериода при знакопеременной нагрузке;  $\sigma$  — максимальное приложенное напряжение.

Перемещение дислокационных атомов происходит при напряжениях, больших, чем  $\sigma_T$ . Время, когда реализуется такая ситуация,

$$\tau_2 = \tau_0 (\sigma - \sigma_n) = (\sigma - \sigma_n) \tau_n/\sigma.$$

В рассматриваемый промежуток времени в первом приближении на атом действует сила

$$\sigma_n = (\sigma + \sigma_T) 0,5. \quad (1)$$

Согласно изложенным ранее представлениям, суммарное время, за которое образуется плоское скопление дислокаций:

$$\begin{aligned} \lg \sum \tau_2 &= \lg \tau = \lg (L/\dot{\epsilon}_0) \neq \\ &\neq [(Q - V\gamma\sigma_n)/(2,3RT)]. \end{aligned} \quad (2)$$

Времени  $\tau$  будет отвечать число циклов до разрушения:

$$N = \tau/\tau_2 = \tau\sigma/[\tau_n (\sigma - \sigma_T)].$$

Обычно при испытаниях  $\sigma$  не превосходит  $2\sigma_T$ . Отсюда

$$\sigma/(\sigma - \sigma_T) = 1,5\sigma_T/(1,5\sigma - \sigma_T) \cong 2.$$

Частота нагружения при знакопеременной нагрузке

$$\nu = (1/2) \tau.$$

Отсюда

$$N = 2\tau \cdot 2\nu = 4\nu\tau;$$

$$\lg N = \lg (4\nu\tau) = \lg (4\nu) + \lg \tau.$$

С учетом зависимости (2)

$$\lg N = \lg (4\nu) + \lg (L/\dot{\epsilon}_0) + \\ + [(Q - \gamma V\sigma_n)/(2,3RT)].$$

Используя соотношение (1),

$$\lg N = \lg (4\nu) + \lg (L/\dot{\epsilon}_0) + Q/RT - \\ - (0,5V\gamma\sigma_T)/(RT \cdot 2,3) - 0,5V\gamma\sigma/(2,3RT). \quad (3)$$

Последнее уравнение может быть представлено в следующем виде:

$$\sigma = \{[\lg (4\nu) + \lg (L/\dot{\epsilon}_0) + Q/(2,3RT)] \times \\ \times 2,3RT/(0,5V\gamma)\} - \sigma_T - [2,3RT/(0,5V\gamma)] \lg N.$$

Обычно  $\nu = 50$  Гц. В первом приближении  $\lg (L/\dot{\epsilon}_0) \cong \cong -10$ ;  $Q = 230$  кДж/моль;  $V = 4,1 \cdot 10^{-5}$ ;  $\gamma = 150$ .

Последнюю зависимость можно представить в следующем виде:

$$\sigma = a - b \lg N, \quad (4)$$

где

$$b = 2,3RT/(0,5V\gamma);$$

$$a = \{[\lg (4\nu) + \lg (L/\dot{\epsilon}_0) + \\ + Q/RT] 2,3RT/(0,5V\gamma)\} + \sigma_T.$$

При значении  $\gamma = 150$ , характерном для перлитных неупрочненных сталей,  $b = 450$ ;  $a = 1,4 \cdot 10^3$  МПа.

Для упрочненных сталей, у которых  $\sigma_T \cong (3 \dots 4) \times \times 10^2$  МПа,  $\gamma \cong 100$ , при этом  $b = 675$ .

Если металл при действии знакопеременных нагрузок взаимодействует со средой, энергия активации движения дислокаций уменьшается на величину

$$\Delta Q = \alpha nF (E_{ст} - E_{н.э}).$$

Значение  $b$  в зависимости (4) остается при этом неизменным. Так, в присутствии коррозионной среды экспери-

ментально определенное значение  $b$  изменилось на 13 %. Величина  $a_1$  (в отсутствии среды  $a$ ) составит:

$$\begin{aligned} a_1 &= a - [(\Delta Q/RT)/(2,3RT \cdot 0,5V\gamma)] = \\ &= a - [\alpha nF (E_{ct} - E_{н.с})]/(0,5V\gamma); \\ \Delta a &= a_1 - a = -\alpha nF (E_{ct} - E_{н.с})/(0,5V\gamma) = \\ &= [\alpha nF (E_{c1} - E_{н.с})/(2,3RT)] b. \end{aligned}$$

В насыщенных воздухом средах  $E_{c1} = -0,3$  В; для дислоцированных атомов  $E_{н.с} = -0,47$  В.

Для упрочненных сталей

$$\begin{aligned} \Delta a &= 0,5 \cdot 2 \cdot 96,5 [-0,3 - (-0,47)] b_1/(2,3RT) = \\ &= 1,9 \cdot 10^2. \end{aligned}$$

Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментально определенных величин (табл. 22.6) дает основание полагать, что предложенные зависимости в основном правильно отражают рассматриваемое явление.

Согласно экспериментальным данным зависимость (4) выполняется при  $\sigma > 0,87\sigma_T$ . При  $\sigma < 0,87\sigma_T$

$$d\sigma/d \lg \tau \ll b$$

Напряжение, при котором происходит изменение  $d\sigma/d \lg \tau$ , вызывает разрушение перлитной стали на воздухе за  $10^6$  циклов. Напряжение, при котором происходит разрушение металла за  $10^7$  циклов, принимают за предел выносливости

Таблица 22.6

Сравнение расчетных и экспериментальных величин, характеризующих поведение перлитных сталей при знакопеременной нагрузке

Величина	Расчетное значение	Экспериментальное значение	Примечание
$b$	450	405	Среднее из 6 экспериментов
$b_1$	675	700	Среднее из 23 экспериментов
$a$	$14 \cdot 10^3$	$7,8 \cdot 10^3$	Среднее из 12 экспериментов
$\Delta a$	$1,9 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$	Среднее из 6 экспериментов

В присутствии коррозионной среды значение энергии активации в зависимости (3) уменьшается на

$$\Delta Q = \alpha n F (E_{ст} - E_{н.э}).$$

Для того чтобы число циклов до разрушения оставалось постоянным и равным  $10^7$ , действующие напряжения должны измениться на  $\Delta\sigma$ . При этом в соответствии с изложенным выше

$$-0,5V\gamma \Delta\sigma - \alpha n F (E_{ст} - E_{н.э}) = 0.$$

Из этого уравнения

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= -\alpha n F (E_{ст} - E_{н.э}) / (0,5V\gamma) = \\ &= -0,5 \cdot 23 \cdot 0,17 / 4,1 \cdot 10^{-5} \cdot 1,5 \cdot 10^2 = -127 \text{ МПа}. \end{aligned}$$

Экспериментальное значение  $\Delta\sigma$ , среднее из 12 экспериментов, составляет  $-132$  МПа.

### 22.3. Мероприятия по предотвращению коррозии под напряжением

К группе мероприятий, снижающих или исключаящих действие механического фактора, относят:

уменьшение чувствительности металлов к коррозионному растрескиванию за счет рационального конструирования (выполнение выточек с большими радиусами, устранение резких переходов; уменьшение шероховатости поверхности);

снижение или полное снятие остаточных внутренних напряжений в металле, особенно растягивающих напряжений применением соответствующей термообработки (отпуска), оптимальная температура которой различна для разных металлов (табл. 22.7), во избежание зарождения трещин в металле при вылеживании изделий с опасными остаточными напряжениями отпуск следует производить сразу после их возникновения;

создание в поверхностном слое сжимающих остаточных напряжений механическим и термическим способами (дробеструйная обработка, обкатка роликами, быстрое охлаждение равномерно нагретого изделия или закаливаемой поверхности).

К группе мероприятий, снижающих или исключаящих коррозионный (химический) фактор, относят:

**Оптимальные температуры отпуска, обеспечивающие полное снятие остаточных напряжений**

Металл	Температура, °С
Магниевые сплавы	150 ... 170
Алюминий и его сплавы	220 ... 250
Латунь	280 ... 320
Чугун	500 ... 550
Углеродистые, мало- и среднелегированные стали	600 ... 650
Аустенитные стали	800 ... 820

соблюдение принципа соответствия материалов эксплуатационным средам, применение специальных сплавов; применение защитных покрытий, например, цинковых или алюминиевых;

использование катодной защиты, при условии если коррозионный фактор в процессе коррозионного растрескивания имеет электрохимическую природу;

применение протекторной защиты. Для аустенитных сталей эффективны протекторы из цинка, алюминия, кадмия и некоторых сталей в среде 10 %-ных водных растворов NaCl и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; для латуней — цинк и кадмий в 28 %-ном растворе гидрата окиси аммония;

проведение специальной обработки коррозионно-активной среды в условиях ее ограниченного использования и в замкнутых объемах (защита котлов, резервуаров, трубопроводов, баллонов и т. п.);

применение ингибиторов, например, нитратов и нитритов калия, натрия и аммония в котельной воде или обработанного сульфатного щелока, регулирование pH среды добавлением буферных веществ.

К группе мероприятий, воздействующих на оба фактора (комбинированные способы), относят:

термообработку (отпуск) и нанесение защитных покрытий;

поверхностное упрочнение и применение защитных покрытий;

устранение факторов концентрации напряжений рациональным конструированием и применение электро-

химической или протекторной защиты или нанесение защитных покрытий и другие сочетания из мероприятий, перечисленных в двух первых группах [2].

Коррозионная усталость представляет процесс разрушения металла, который происходит, когда на металл одновременно действуют два фактора: циклические напряжения и коррозионная среда.

Коррозионная усталость характеризуется потерей циклической прочности

$$\Delta\sigma_N = \Delta\sigma_N^{ky} + \Delta\sigma_N^1 + \Delta\sigma_N^2,$$

где  $\Delta\sigma_N^{ky}$  — потеря прочности вследствие коррозионной усталости;  $\Delta\sigma_N^1$  — потеря прочности вследствие коррозии;  $\Delta\sigma_N^2$  — потеря прочности вследствие водородного охрупчивания;

$$\Delta\sigma_N^{ky} = \sigma_{-1} - \sigma_{-1}^k;$$

$\sigma_{-1}$ ,  $\sigma_{-1}^k$  — соответственно пределы выносливости на воздухе и в среде за число циклов  $N$ .

Графически значение коррозионной усталости  $\Delta\sigma_N^{ky}$  выражается отрезком  $ab$  (рис. 22.1).

Влияние коррозионных разрушений на потерю циклической прочности при коррозионной усталости показано на рис. 22.2.

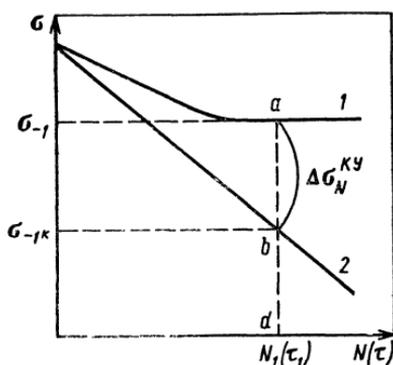


Рис. 22.1. Кривые усталости на воздухе (1) и коррозионной усталости (2)

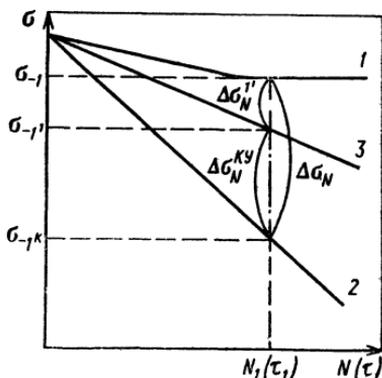


Рис. 22.2. Зависимость циклической прочности от коррозионных разрушений металла, кривые усталости:

1 — на воздухе, 2 — в коррозионной среде, 3 — на воздухе после коррозии в ненапряженном состоянии

Защита металлов от коррозионной усталости с помощью электрохимических металлопокрытий основана на: изоляции поверхности металла от воздействия коррозионной среды;

электрохимической защите в порах и трещинах в покрытии в том случае, когда оно анодно по отношению к защищаемой основе;

создании сжимающих напряжений в поверхностных слоях металлов. Покрытие, кроме того, должно быть катодно к основе, не иметь сквозных пор, обладать высокой адгезией, не должно быть хрупким и понижать сопротивление усталости на воздухе.

К таким покрытиям относят цинковые, а также хромовые при предварительном упрочнении стали холодным наклепом. Достаточно эффективны электрохимические покрытия Sn, Pb, Cu и Ag в качестве изолирующих слоев.

Сульфидирование повышает запас коррозионно-усталостного сопротивления стали. Положительное влияние азотирования связано с появлением сжимающих напряжений в поверхностных слоях металла.

Принцип защитного действия неметаллических покрытий основан на изоляции металла от действия коррозионной среды. Требования к таким покрытиям: непроницаемость, устойчивость в коррозионно-активных средах. Недостаток покрытий — механическая повреждаемость. Для алюминиевых сплавов целесообразно анодирование с последующим покрытием лаком на синтетической резине [4].

Другие методы включают предотвращение коррозионной усталости добавлением ингибиторов коррозии в водные среды (например, 0,2 г/л бихромата натрия), включение ингибирующих пигментов (например,  $ZnCrO_4$ ) в грунтовые слои ЛКП.

Рекомендуют также упрочнение поверхности дробеструйным и другими методами обработки. В водных средах для снижения коррозионной усталости может быть эффективна катодная или протекторная защита [5].

### Список литературы

1. Герасимов В. В. Коррозия сталей в нейтральных водных средах. М.: Металлургия, 1981. 192 с.
2. Герасимов В. В. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1980. 256 с.

3. Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980. 224 с.
4. Романов В. В. Влияние коррозионной среды на циклическую прочность металлов. М.: Наука, 1969. 20 с.
5. Улиг Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1968. 126 с.

## Глава 23

### Защита от местной коррозии

#### 23.1. Местная коррозия. Факторы. Модели

Местная коррозия обусловлена в основном неоднородностью металлической фазы и различием состава коррозионной среды на отдельных участках поверхности металла, т. е. электрохимической гетерогенностью на различных участках поверхности «металл—электролит». Последнее обстоятельство часто связано с конструктивными особенностями оборудования, как-то: наличием щелей, зазоров и т. д.

Различают точечную (питтинг), щелевую, контактную, межкристаллитную коррозию и т. д. Точечная коррозия обычно развивается на металлах, склонных к пассивации (аустенитные стали, сплавы алюминия, перлитные стали в средах, содержащих ингибиторы и т. д.). Присутствие в коррозионной среде активаторов, например хлоридов, способствует развитию язвенной коррозии.

Рассмотрим возможность накопления хлор-иона на участках поверхности металла, где вследствие локальной деформации образовались скопления дислокаций. Причиной локальной деформации кристаллической решетки металла могут быть механические воздействия, неметаллические включения и т. д.

В первые 100 ч после погружения в воду, содержащую хлориды, скорость коррозии стали 08X18H10T близка к 0,2 г/(м·сут). При этом средняя плотность тока анодного процесса, А/см<sup>2</sup>, составит

$$i = (0,2 \cdot 10^{-4} \cdot 3) / 56 \cong 10^{-6},$$

где 56 — относительная атомная масса железа; 3 — валентность железа при растворении и в пассивном состоянии.

3. Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980. 224 с.
4. Романов В. В. Влияние коррозионной среды на циклическую прочность металлов. М.: Наука, 1969. 20 с.
5. Улиг Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1968. 126 с.

## Глава 23

### Защита от местной коррозии

#### 23.1. Местная коррозия. Факторы. Модели

Местная коррозия обусловлена в основном неоднородностью металлической фазы и различием состава коррозионной среды на отдельных участках поверхности металла, т. е. электрохимической гетерогенностью на различных участках поверхности «металл—электролит». Последнее обстоятельство часто связано с конструктивными особенностями оборудования, как-то: наличием щелей, зазоров и т. д.

Различают точечную (питтинг), щелевую, контактную, межкристаллитную коррозию и т. д. Точечная коррозия обычно развивается на металлах, склонных к пассивации (аустенитные стали, сплавы алюминия, перлитные стали в средах, содержащих ингибиторы и т. д.). Присутствие в коррозионной среде активаторов, например хлоридов, способствует развитию язвенной коррозии.

Рассмотрим возможность накопления хлор-иона на участках поверхности металла, где вследствие локальной деформации образовались скопления дислокаций. Причиной локальной деформации кристаллической решетки металла могут быть механические воздействия, неметаллические включения и т. д.

В первые 100 ч после погружения в воду, содержащую хлориды, скорость коррозии стали 08X18H10T близка к 0,2 г/(м·сут). При этом средняя плотность тока анодного процесса, А/см<sup>2</sup>, составит

$$i = (0,2 \cdot 10^{-4} \cdot 3) / 56 \cong 10^{-6},$$

где 56 — относительная атомная масса железа; 3 — валентность железа при растворении и в пассивном состоянии.

Коррозия аустенитных сталей с течением времени замедляется вследствие образования пассивирующих слоев. Процесс образования пассивирующих окисных слоев протекает по законам нестационарной диффузии:

$$i \cong k\tau^{0,5} \exp(-0,5Q/RT),$$

где  $\tau$  — длительность эксплуатации;  $Q$  — энергия активации процесса роста пассивирующих слоев.

На участках скопления дислокаций энергии поверхностных атомов увеличена на 42 кДж/моль по сравнению с энергией атомов, находящихся в узлах совершенной кристаллической решетки. С учетом изложенного на участках металла, где имеются скопления дислокаций, скорость анодного процесса  $i_a$ , А/см<sup>2</sup>, в пассивном состоянии составит

$$\begin{aligned} i_a &= i \exp [(0,5 \cdot 42)/(8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 298)] = \\ &= 10^{-6} \exp(8,49) \cong 5 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

В первом приближении можно принять, что доля тока, переносимого анионом, пропорциональна произведению его концентрации на подвижность. Для накопления хлор-иона в приэлектродном слое необходимо, чтобы доля тока, переносимого хлор-ионом, была по крайней мере в 5 ... 10 раз выше доли тока, переносимого гидроксил- и сульфат-ионами. Отсюда

$$\begin{aligned} C_{Cl^-} &= (5 \dots 10) (C_{OH^-} \lambda_{OH^-} + C_{SO_4^{2-}} \lambda_{SO_4^{2-}}) / \lambda_{Cl^-} = \\ &= (5 \dots 10) \cdot (10^{-5} \cdot 175 + 10^{-3} \cdot 70) / 65 \cong 0,01 \dots 0,02 \text{ моль/л}, \end{aligned}$$

где  $C_{OH^-} = 10^{-5}$  — концентрации гидроксил-иона при pH = 9. При коррозии с кислородной деполяризацией в приэлектродном слое значение pH = 9;  $\lambda_{OH^-} = 175$  — подвижность гидроксил-иона; в природных водах  $C_{SO_4^{2-}} \cong 10^{-3}$  моль/л,  $\lambda_{SO_4^{2-}} = 70$  — подвижность сульфат-иона;  $\lambda_{Cl^-} = 65$  — подвижность хлор-иона.

В средах с содержанием хлор-иона более 360 мг/л возникает опасность развития язвенной коррозии аустенитной стали вследствие концентрирования хлор-иона на отдельных участках поверхности. Оценим значение, до которого может возрасти концентрация хлор-иона.

Миграция хлор-иона от поверхности происходит посредством диффузии ( $i_a$ ). В состоянии равновесия

$$i_{\partial} = i_a = DF \Delta C / \delta.$$

Отсюда

$$\Delta C = i\delta / DF,$$

где  $\delta = 0,05$  см — толщина диффузионного слоя;  $D \cong \cong 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с — коэффициент диффузии хлор-иона;  $F$  — число Фарадея.

Поверхностная концентрация хлор-ионов  $C_n$ :

$$C_n - C_0 = \Delta C.$$

При такой концентрации хлор-ионов значение потенциала пробоя  $E_{np}$ , В, для реакции



составит

$$E_{np} = (0,2 \dots 0,3) - 0,1 \lg (0,16) \cong 0,28 \dots 0,38.$$

На участках скопления дислокаций, где энергия атомов возросла на 42 кДж/моль, значение потенциала пробоя, В, уменьшается на

$$\Delta E_{np} = 42 / (4 \cdot 96,5) \cong 0,1.$$

Таким образом на участках металла, где вследствие локальной пластической деформации образовались скопления дислокаций, потенциал пробоя для аустенитных сталей составит

$$E_{np}^{\partial r \phi} = (0,28 \dots 0,38) - 0,1 \cong 0,2 \dots 0,3.$$

В средах, насыщенных воздухом, с концентрацией хлор-иона порядка 0,01 моль/л значение стационарного потенциала аустенитной стали близко к 0,25 ... 0,3 В. В связи с этим на ряде локально деформированных участков металла создается ситуация, когда  $E_{np}^{\partial r \phi} > E_{ст}$  и пассивное состояние будет нарушено. Образуется активно-пассивный элемент, анодом в котором будут участки локально деформированного металла, а катодом — остальная по-

верхность стали, находящаяся в пассивном состоянии. Разница потенциалов между катодом и анодом составит

$$\Delta E = E_{cr} - E_{np} \cong 0,05.$$

Плотность тока на локальном аноде, находящемся в центре катода в полностью заполяризованной системе [1], А/см<sup>2</sup>;

$$i = \Delta E/R;$$

$$R = 2r_0/\pi\chi = (2 \cdot 0,01)/3,14 \cdot 0,003 \cong 2,1,$$

где  $R$  — сопротивление электролита, Ом;  $r_0 \cong 0,01$  см — радиус зарождающейся язвы;  $\chi = 0,003$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> — электропроводность раствора хлоридов с концентрацией, близкой к 0,03 моль/л.

Отсюда

$$i = 0,05/2 = 0,025.$$

Это значение близко по порядку к значению плотности максимального анодного диффузионного тока. Следовательно, именно эта величина и будет определять кинетику роста глубины язвы  $\delta$ :

$$\begin{aligned} \delta &\cong (i_a \cdot 3600 \cdot A_{Fe} \cdot \tau)/(Fnd) = \\ &= (0,025 \cdot 3600 \cdot 56\tau)/(10^5 \cdot 2 \cdot 7,8) = 3,23 \cdot 10^{-3}\tau, \end{aligned}$$

где 3600 — коэффициент перехода от секунд к часам;  $A_{Fe} = 56$  — относительная атомная масса железа;  $F$  — число Фарадея;  $n = 2$  — валентность железа при растворении в активном состоянии;  $d = 7,8$  г/см<sup>3</sup> — плотность железа;  $\tau$  — время.

Вследствие интенсивной коррозии язва будет забиваться продуктами коррозии, отвод которых из язвы будет осуществляться диффузией. Поток продуктов коррозии  $M$ , моль/см<sup>2</sup>, от дна язвы в среду при этом

$$M = (D \Delta C\tau)/\delta,$$

где  $D \cong 10^{-5}$  см/с — коэффициент диффузии ионов железа;  $\Delta C = C - C_0$ , где  $C$ ,  $C_0$  — соответственно концентрации продуктов коррозии железа в язве и среде.

Эффективная концентрация продуктов коррозии на дне язвы, моль/см<sup>2</sup>:

$$C = ПWC_1 = 10^{-3} (3 \cdot 10^{-9})/2,5 \cdot 10^{-8} = 10^{-4},$$

где  $PW$  — вероятность выхода поверхностного атома из кристаллической решетки;  $C_1 = 3 \cdot 10^{-9} / 2,5 \cdot 10^{-8} \cong 0,1$  — концентрация атомов в монослое;  $3 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup> — количество молей железа в монослое на 1 см<sup>2</sup>;  $2,5 \cdot 10^{-8}$  см — толщина монослоя.

Глубина язвы  $\delta$ , см:

$$\delta = (MA_{Fe})/d = (D \Delta C \cdot \tau \cdot A_{Fe})/d\delta = \\ = (10^{-5} \cdot 10^{-4} \tau \cdot 56)/(7,8\delta) = 7,2 \cdot 10^{-9} \tau / \delta;$$

$$\delta^2 = 7,2 \cdot 10^{-9} \cdot 3600\tau = 2,6 \cdot 10^{-5} \tau;$$

$$\delta = 5,1 \cdot 10^{-3} \tau^{0,5}.$$

При развитии язв в электролите состава 2 %  $Fe NH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  + 3 %  $NH_4Cl$  на стали 08X18H10T получена зависимость

$$\lg \delta = -(1,4 \dots 1,9) + (0,4 \dots 0,6) \lg \tau$$

и на стали 08X18H12H3T

$$\lg \delta = -(1,6 \dots 1,7) + (0,4 \dots 0,6) \lg \tau.$$

Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных свидетельствует о правильности сделанных допущений.

Контактная коррозия — следствие растворения металла, являющегося анодом, образовавшегося при контакте разнородных металлов. В нейтральных средах в большинстве случаев на катоде идет процесс кислородной деполяризации. В первом приближении можно принять, что при стационарном потенциале катода скорость ионизации кислорода близка к  $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. В неподвижной среде значение предельного диффузионного тока близко к  $3 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

Реакции кислородной деполяризации будут протекать с кинетическим ограничением при потенциалах более отрицательных, чем стационарный потенциал катода на величину:

$$\Delta E = b \lg (3 \cdot 10^{-5} / 10^{-6}) \cong 0,12 \cdot 1,48 \cong 0,18.$$

Если разница стационарных потенциалов электродов в случае коррозии с кислородной деполяризацией превышает это значение, то в данной паре «катод—анод» ско-

рость катодного процесса определяется движением кислорода к катоду, т. е. скорость контактной коррозии при равенстве площадей катода и анода будет близка к значению предельного диффузионного тока. В неподвижной среде следующего состава [0,025 г/л NaCl; 0,057 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,005 моль/л с (NaCO<sub>3</sub>); 0,005 моль/л с (NaHCO<sub>3</sub>), рН = 9] стационарный потенциал железа — (0,35 ... 0,4) В. Стационарные потенциалы ряда металлов в этой же среде, приведенные ниже, положительнее стационарного потенциала железа, являющегося анодом, более чем на 0,18 В. Следовательно, в парах этих металлов с железом коррозия определяется значением предельного диффузионного тока, и плотность тока в таких парах должна быть близка к  $3 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, что и подтверждается экспериментальными данными, приведенными ниже:

	Pt	Ag	Ni	Ti	Au	Cu	Аустенитная сталь
Потенциал $E_{\text{стац}}$ , В	0,31	0,46	-0,04	0,25	0,23	0,15	0,3
Плотность тока в паре $\times 10^{-5}$ , А/см <sup>2</sup>	4,4	3,7	3,6	2,5	2,9	2,0	2,4

Разность стационарных потенциалов алюминия (-0,63 В), цинка (-0,69 В) и железа больше, чем 0,18 В. Очевидно, и коррозия в парах «алюминий—железо», «цинк—железо» будет протекать с диффузионным контролем. Плотность тока в контактной паре «алюминий—железо» —  $2 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> и «цинк—железо» —  $3,3 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> подтверждает сделанное предположение. Естественно движение среды увеличивает предельный диффузионный ток и интенсифицирует контактную коррозию.

В реальных конструкциях всегда имеются щели и зазоры. В зазоре, шириной порядка 0,1 мм, обмен кислородом, ионами со средой в объеме осуществляется диффузией.

Кислород, находящийся со средой в зазоре, расходуется в процессе катодной деполяризации. Концентрация его в зазоре при этом понижается. В связи с деаэрацией среды скорость коррозии железа и перлитных сталей в щели уменьшается до значений 0,02 ... 0,6 г/(м<sup>2</sup>·сут) в зависимости от содержания хлоридов в коррозионной

среде. Заметим, что в объеме скорость коррозии перлитных сталей близка к  $1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ .

В связи с уменьшением концентрации кислорода в зазоре стационарный потенциал снижается. В силу этого обстоятельства начинает работать пара «металл в зазоре—металл в объеме». Металл в зазоре является анодом. За счет работы такой пары скорость коррозии железа в зазоре возрастает от 0,02 до 0,06  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ , оставаясь все же значительно меньше, нежели при коррозии в объеме.

В щели накапливаются продукты коррозии. За счет гидролиза происходит изменение рН среды. В присутствии хлоридов это ведет к нарушению пассивного состояния на сплавах алюминия, хромистых сталях. Скорость коррозии на неплакированных сплавах алюминия В95 и Д16 в 0,5 моль/л с (NaCl) в зазоре шириной 0,04 ... 0,9 мм достигает 0,5  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ . Скорость коррозии магниевое сплава МА8 в 0,01 моль/л с (NaCl) при ширине зазора 0,5 ... 0,75 мм достигает 3  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$  по сравнению с 0,8  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$  в объеме.

### 23.2. Защита от контактной коррозии

Уменьшение разрушения металлов при контактной коррозии достигается мероприятиями, снижающими эффективность работы электродных пар, образованных в результате контакта разнородных металлов. В частности, для снижения коррозии контактирующие между собой материалы должны по возможности иметь наименьшую разность стационарных потенциалов в эксплуатационных условиях. По значению стационарных потенциалов металлы разбиваются на следующие группы:

1) магний и его сплавы; 2) кадмий, цинк, алюминий и их сплавы; 3) свинец, олово и их сплавы, железо и стали перлитного класса; 4) медь, хром, никель, кобальт; 5) титан и их сплавы, коррозионно-стойкие стали, серебро, золото, платина.

Деление на группы достаточно условно. Опыт эксплуатации показывает, что металлы, отнесенные к одной группе, могут эксплуатироваться в контакте друг с другом. Контакт металлов, отнесенных к различным группам, приводит к коррозии металла, являющегося анодом

в паре. В этом смысле особенно опасны контакты магния и его сплавов практически со всеми металлами, кроме кадмия и сплавов алюминия с аустенитной сталью и металлами, отнесенными к четвертой группе в приведенной выше классификации.

В практике, однако, встречаются случаи, когда не удается избежать контактов. Если узел, где происходит нежелательный контакт, ремонтоспособен, то металлы разделяются сменной деталью, выполненной из металла, являющегося в данной паре анодом. По мере разрушения эта деталь заменяется.

В средах, не содержащих активаторов, в частности в чистой воде, сплавы алюминия разрушаются в контакте с аустенитной сталью. Для защиты алюминия от коррозии между ними и сталью вставляются прокладки из сплавов циркония и титана. Существенно снижает контактную коррозию алюминия анодирование. Особенно эффективно так называемое толстослойное или «черное» анодирование. При этом на поверхности сплавов алюминия образуется окисная пленка толщиной до 100 мкм. Обычное анодирование, дающее окисную пленку толщиной до 12 мкм, в этом смысле менее эффективно. Для снижения коррозии сплавов алюминия при контакте с медью и ее сплавами поверхность изделий из меди и ее сплавов в местах контакта с алюминием следует кадмировать или цинковать. В ряде случаев целесообразно разделять алюминий и медь прокладками из цинка или кадмия.

Эффективное средство борьбы с контактной коррозией — изоляция металлов друг от друга неметаллическими материалами. Необходимо убедиться в том, что контакт с неметаллическим материалом не вызывает коррозию применяемых металлов. Особым будет случай контактной коррозии металлов, способных в зависимости от значения потенциала в данной среде находиться в пассивном или в активном состоянии. Так, аустенитная сталь в кислых средах при  $\text{pH} \cong 0$  находится в пассивном состоянии. В местах контакта с алюминием или его сплавами потенциал стали сместится в отрицательную сторону и может достигнуть значений, при которых сталь в данной среде будет находиться в активном состоянии. Естественно, при этом произойдет разрушение стали.

Рациональное конструирование может существенно снизить опасность контактной коррозии [2]. Следует учитывать общие рекомендации:

разнородные материалы следует применять лишь в тех случаях, когда это продиктовано функциональными требованиями конструкции;

выбор пар необходимо проводить с учетом электрохимических характеристик металлов;

конструктивные мероприятия должны препятствовать скоплению влаги в местах контакта разнородных металлов;

если позволяют условия эксплуатации, разнородные материалы следует разделять диэлектриками;

необходимо избегать неблагоприятного сочетания малой анодной и большой катодной поверхностей. Если ответственные конструктивные элементы имеют меньшую поверхность, чем присоединяемые детали, то первые можно изготавливать из более благородных металлов;

детали, работающие в паре с анодом, следует изготавливать с добавочным припуском на толщину на их коррозионное разрушение;

необходимо предусмотреть возможность замены деталей из металла, являющегося анодом в паре;

используемые для сварки и пайки металлы и припой должны быть катодами, по крайней мере по отношению к одному из металлов пары. Кроме того, они должны быть совместимыми с обоими соединяемыми металлами.

### 23.3. Защита от щелевой коррозии

Для защиты изделий от щелевой коррозии целесообразна реализация следующих мероприятий:

подбор материалов, мало чувствительных к щелевой коррозии;

рациональные методы конструирования; уплотнение зазоров и щелей, ингибирование среды.

Хром, никель, молибден, титан, аустенитные хромоникелевые стали, содержащие более 3 % молибдена, практически не склонны к щелевой коррозии. Следует иметь в виду, что продукты коррозии железа занимают объем больший, нежели железо, из которого они образовались. При наличии щелей в конструкции могут возникнуть высокие напряжения, способствующие деформации конструкций. Там, где это допустимо, целесообразно наносить

покрытие хромом на поверхность узлов и деталей, образующих щель.

При конструировании изделий следует вообще избегать щелей и зазоров. В этом смысле стыковые сварные соединения имеют существенные преимущества перед нахлесточными. Стыковые сварные соединения предпочтительнее также болтовых или заклепочных соединений. Если образования зазоров и щелей нельзя избежать, конструкция должна затруднять попадание влаги в зазор и способствовать отводу коррозионной среды от мест, где образуются щели и зазоры. Острые углы и ниши, в которых может задерживаться или конденсироваться коррозионная среда, должны быть исключены. Необходимо предусмотреть возможность полного дренажа и высушивания оборудования на стоянках. Следует также в местах образования зазоров исключить контакт металла с пористыми материалами (асбест, древесина и т. д.), способными адсорбировать и удерживать влагу.

Уплотнение щелей и зазоров препятствует попаданию в них влаги. При этом, однако, необходимо учитывать взаимодействие уплотнительного материала с металлом конструкции. В этом смысле перспективны фторопласты (до температур 250 °С), полиэтилен. Уплотнители, содержащие асбест, как правило, вызывают местную коррозию.

При выборе материала для уплотнения щелей и зазоров необходимо учитывать такие их свойства, как прочность, эластичность, устойчивость к растворителям, щелочам, кислотам и т. д.

Уплотняющий материал не должен в процессе эксплуатации выделять агрессивные вещества. Так, под прокладками из неопрена иногда наблюдается коррозионное растрескивание сталей. Это обстоятельство связывают с выделением хлоридов, содержащихся в неопрене.

Обычные резины можно применять до температуры 65 °С в серной кислоте с концентрацией до 50 %, фосфорной — 95 %, в концентрированной соляной кислоте и щелочах. Более стойки резины на основе бутилкаучука.

В ряде случаев для увеличения стойкости высокопрочных сплавов алюминия в щелях и зазорах целесообразно плакирование его чистым алюминием.

Ингибитор быстро расходуется в щелях и пополнение его из объема затруднено. Поэтому для исключения щеле-

вых эффектов концентрация ингибитора в растворе должна быть в несколько раз выше, чем для предотвращения равномерной коррозии.

Эффективна для защиты черных металлов в щелях и зазорах смесь 0,75 г/л  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 10 мг/л  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

На отдельных участках теплопередающих поверхностей происходит отложение продуктов коррозии, смешанных с солям жесткости и иными загрязнениями, то, что обычно называют шламом. Сцепление отложений шлама с поверхностью металла таково, что поверхность металла смачивается коррозионной средой. В этом случае процесс является разновидностью щелевой коррозии.

Отложения, под которыми развивается коррозия, как правило, на 90 % состоят из гематита и на 10 % из окислов меди. Часть исследователей считают, что ионы железа и меди, источником которых являются отложения продуктов коррозии этих металлов, являются деполяризаторами и в связи с чем интенсифицируют протекание коррозионного процесса под отложениями продуктов коррозии. Развитие коррозии связано с работой пар дифференциальной аэрации. В зазоре, образованном поверхностью металла и отложением шлама, обмен кислородом и продуктами коррозии с остальным объемом затруднен. В связи с этим в зазоре снижается концентрация кислорода. Стационарный потенциал металла в этом зазоре смещается в сторону отрицательных значений. Поверхность металла, свободная от отложения шлама, омывается коррозионной средой. Чем выше скорость движения среды, тем интенсивнее протекает процесс ионизации кислорода с кинетическим ограничением. Рассмотрим процесс коррозии в котле при перемешивании. Значения постоянной  $a$  в зависимости

$$E = a - b \lg i,$$

связывающей потенциал железного электрода и скорость катодного процесса ионизации кислорода, следующие:

Скорость перемешивания мин <sup>-1</sup>	0	40	60	100	200	250
$a$	-1,13	-0,92	-0,87	-0,8	-0,65	-0,55

Стационарный потенциал металла в среде без перемешивания близок к  $-0,5$  В и равен  $0,05 \dots 0,1$  В при перемешивании со скоростью  $250 \dots 1100$  мин<sup>-1</sup>, что эквивалентно движению воды со скоростью  $1,5 \dots 2,0$  м/с

Вследствие указанных причин возникает пара дифференциальной аэрации, работающая с диффузионным ограничением. В связи с этим следует ожидать, что скорость коррозии,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ :

$$V = (i_d \cdot 10^4 \cdot A_{\text{Fe}} \cdot 3600) / (Fn) = \\ = (10^{-4} \cdot 10^4 \cdot 56 \cdot 3600) / (10^5 \cdot 2) = 1,$$

где  $i_d \cong 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> — предельный диффузионный ток при повышенных температурах;  $A_{\text{Fe}} = 56$  — относительная атомная масса железа,  $F$  — число Фарадея;  $n = 2$  — валентность железа при растворении в активном состоянии

Глубина проникновения коррозии, см/год, при этом составит

$$\delta = (K \cdot 10^{-4} \cdot 360 \cdot 24) / d = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 360 \cdot 24 / 7,8 \cong 0,11,$$

где  $d = 7,8$  г/см<sup>3</sup> — плотность железа

Экспериментально определенная глубина коррозии составляет  $0,01 \dots 0,1$  см/год. Для предупреждения коррозии необходимо снизить содержание продуктов коррозии железа и меди в питательной воде котла. Для этого необходимо путем правильного выбора конструкционных материалов, водного режима и средств его поддержания снизить коррозию оборудования конденсатопитательного тракта. Необходимо обеспечить дегазацию питательной воды для удаления из нее углекислого газа и кислорода.

Процессы местной коррозии и конструктивные меры для снижения ее рассмотрены достаточно подробно [3, 4].

#### 23.4. Защита от точечной коррозии

Коррозия коррозионно-стойких сталей приводит к разгерметизации емкостей оборудования, трубопроводов. Наиболее действенны следующие меры борьбы с точечной коррозией сталей: правильный выбор материала с учетом состава среды; соблюдение условий эксплуатации и конструирования; электрохимическая или протекторная защита; ингибирование среды

37. Повышение стойкости к точечной коррозии достигается легированием аустенитных сталей молибденом, кремнием, увеличением содержания хрома в них. Так, в средах, содержащих хлориды, целесообразно применение сталей 08X18H12M3T, 08X18H12M2T, X28. Снижение содержания в сталях неметаллических включений и улучшение качества поверхности способствует увеличению их стойкости к язвенной коррозии. Весьма стойки к язвенной коррозии титан и его сплавы.

Образованию язв способствует концентрирование хлор-иона. В этом смысле при конструировании оборудования необходимо принять необходимые меры, исключаящие это явление. Часто концентрирование хлор-иона происходит вследствие высыхания среды на стоянках. Для исключения этого явления необходимо предусмотреть эффективные меры для обеспечения дренажа и высушивания оборудования перед длительной стоянкой, изготовленного из аустенитных сталей.

Весьма эффективный способ борьбы с точечной коррозией перлитных и аустенитных сталей — катодная или протекторная защита. Смещение потенциала защищаемой конструкции препятствует накоплению хлоридов вследствие протекания анодного тока на локальных участках и подавляет работу локальных электродных пар. При смещении потенциала аустенитных сталей в отрицательную сторону до значений 0,1 .. —0,2 В точечная коррозия практически исключается. В морской воде в ряде случаев эффективная защита аустенитной стали от точечной коррозии достигается применением протекторов из углеродистой стали.

Эффективен способ борьбы с точечной коррозией высокопрочных алюминиевых сплавов в средах, содержащих хлориды, плакированием их чистым алюминием.

Анодирование изделий из алюминия и его сплавов — действенное средство борьбы с точечной коррозией. Лакокрасочные покрытия защищают конструкции не только от общей, но и от точечной коррозии. В случае применения лакокрасочных покрытий следует помнить, что они должны быть достаточной толщины и возобновляться.

В замкнутых системах точечная коррозия может быть исключена ингибированием среды. В качестве ингибиторов могут быть использованы нитриты, хроматы и т. д.

### 23.5. Защита от нитевидной коррозии

Нитевидная коррозия — специфическая форма щелевой коррозии, распространяющаяся на поверхности металла под защитным покрытием в атмосферных условиях. Этот вид разрушения наблюдается на стали, сплавах магния и алюминия, на которых нанесены металлические (олово, серебро, золото), а также фосфатные и лакокрасочные покрытия. Как правило, нитевидная коррозия не ведет к разрушению металла, а лишь ухудшает его внешний вид. Нитевидная коррозия на стали проявляется в виде сетки красно-коричневых продуктов коррозии, состоящей из «нитей», шириной не более 2 мкм, которые оканчиваются активными точками роста, содержащими зелено-голубые продукты коррозии с двухвалентными ионами железа. Кислород, поступаая к точкам роста, переводит продукты коррозии в гидроокись трехвалентного железа. Таким образом пути миграции кислорода к центрам коррозии и формируют «нити».

Обычно нитевидная коррозия протекает в среде с влажностью свыше 65 %. Эффективный способ предотвращения этого вида коррозии — поддержание низкой относительной влажности в складских помещениях, другой способ — нанесение на поверхность изделий покрытий с высокой адгезией к металлу.

В ряде случаев нитевидная коррозия распространяется по участкам поверхности металла, на которых находятся растворимые соли и гигроскопичные вещества. Промывкой поверхности металла химически обессоленной водой удаляют растворимые соли и гигроскопичные вещества и снижают тем самым опасность нитевидной коррозии.

Отмечено, что оксидное фосфатирование поверхности также уменьшает опасность нитевидной коррозии.

### Список литературы

1. Кинетика электродных процессов/Под ред. А. С. Фрумкина, В. С. Багоцкого, З. А. Иофа. М.: Изд. МГУ, 1952. 252 с.
2. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). М.: Металлургия, 1970. 448 с.
3. Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования. Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 438 с.
4. Зрунек М. Противокоррозионная защита металлических конструкций. Пер. с чешск./Под ред. А. А. Герасименко, М.: Машиностроение, 1984. 132 с.

# Приложения

## Приложение 1

### Сведения о государственных стандартах ЕСЗКС и стандартах, разработанных в развитие системы

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
<b>1. Организационно-методические правила</b>		
ГОСТ 9.101—78 «ЕСЗКС. Основные положения»	С 01.01.79	Стандарт устанавливает определение, назначение, структуру и состав Единой системы защиты от коррозии, старения и биоповреждений (ЕСЗКС), объекты стандартизации, группы, правила наименования и обозначения стандартов системы
<b>2. Общие требования к выбору материалов и комплексной защите</b>		
ГОСТ 15150—69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды».	С 01.01.71	Стандарт устанавливает исполнения, категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования всех видов машин, приборов и других технических изделий народного хозяйства, культурно-бытового назначения, хозяйственного обихода и общего назначения в части воздействия климатических факторов внешней среды
ГОСТ 16350—80. «Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей»	С 01.01.81	Стандарт устанавливает климатическое районирование территории СССР и статистические параметры климатических факторов, которые должны использоваться при установлении технических требований, выборе режимов испытаний, правил эксплуатации, хранения, транспортировании всех видов машин, приборов и других технических изделий, предназначенных для эксплуатации в заданном климатическом районе

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 24482—80 «Макроклиматические районы земного шара с тропическим климатом. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей»	С 01.01.82	Стандарт устанавливает климатическое районирование макроклиматических районов земного шара с тропическим климатом и статистические параметры климатических факторов и их сочетания, которые должны использоваться при установлении технических требований, выборе режимов испытаний, правил эксплуатации, хранения, транспортирования всех видов машин, приборов и других технических изделий, предназначенных для эксплуатации в климатических районах с тропическим климатом
ГОСТ 25650—83 «Климат Антарктиды. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей»	С 01.01.84	Стандарт устанавливает климатическое районирование территории Антарктиды и статистические параметры климатических факторов, которые должны использоваться при установлении технических требований, выборе режимов испытаний, правил эксплуатации, хранения, транспортирования всех видов машин, приборов и других технических изделий
ГОСТ 25870—83 «Макроклиматические районы земного шара с холодным и умеренным климатом. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей»	С 01.07.84	Стандарт устанавливает климатическое районирование макроклиматических районов земного шара с холодным и умеренным климатом (без территории СССР) и статистические параметры климатических факторов, которые должны использоваться при установлении технических требований, выборе режимов испытаний, правил эксплуатации, хранения, транспортирования всех видов машин, приборов и других технических изделий, предназначенных для эксплуатации в одном из этих макроклиматических районов

Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
<b>3. Металлические и неметаллические неорганические покрытия</b>		
ГОСТ 9.008—82 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Термины и определения»	С 01.01.83	Стандарт устанавливает применяемые в науке, технике и производстве термины и определения в области металлических и неметаллических неорганических покрытий, полученных на металле или сплаве.
ГОСТ 9.031—74 «ЕСЗКС. Покрытия анодно-окисные полуфабрикатов из алюминия и его сплавов. Технические требования, правила приемки и методы контроля»	С 01.07.75 до 01.01.90	Стандарт устанавливает технические требования к покрытиям, правила приемки и методы контроля
ГОСТ 9.301—80 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Технические требования»	С 01.01.87	Стандарт устанавливает технические требования к поверхности основного металла и покрытиям в процессе производства и приемки изделий
ГОСТ 9.302—79 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Правила приемки и методы контроля»	С 01.01.80 до 01.01.90	Стандарт устанавливает правила приемки и методы контроля качества покрытий
ГОСТ 9.303—84 «ЕСЗКС Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору»	С 01.01.85	Стандарт устанавливает общие требования к выбору металлических и неметаллических неорганических покрытий деталей и сборочных единиц, наносимых химическим, электрохимическим и горячим способом
ГОСТ 9.304—84 «ЕСЗКС. Покрытия металлизационные. Обозначение, технические требования и методы контроля»	С 01.07.85	Стандарт устанавливает обозначение, технические требования и методы контроля качества покрытий, получаемых методами термического напыления металлов и сплавов»

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.305—84 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий»	С 01.01.86 до 01.01.91	Стандарт устанавливает параметры основных операций, входящих в технологические процессы получения покрытий электрохимическим и химическим способами
ГОСТ 9.306—85 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Обозначения»	С 01.01.87	Стандарт устанавливает обозначение покрытий в технической документации
ГОСТ 9.307—85 «ЕСЗКС. Покрытия цинковые горячие. Обозначения, технические требования, правила приемки и методы контроля»	С 01.01.86	Стандарт устанавливает обозначения, технические требования, правила приемки и методы контроля горячих цинковых покрытий на изделиях из легированной стали, низколегированной конструкционной стали, стального литья ковкого и серого чугуна
ГОСТ 9.308—85 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний»	С 01.01.87	Стандарт устанавливает методы ускоренных коррозионных испытаний металлических и неметаллических неорганических покрытий для получения сравнительных данных коррозионной стойкости и защитной способности покрытий
ГОСТ 9.309—85 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий»	С 01.01.87	Стандарт распространяется на методы определения рассеивающей способности (РС) электролитов; определение РС предназначено для оценки способности электролитов давать на деталях сложного профиля покрытия, равномерность которых по толщине должна находиться в установленных пределах

## Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 23738—85 «Ванны автооператорных линий для химической, электрохимической обработки поверхности и получения покрытий. Основные параметры и размеры»	С 01.07.86 до 01.07.91	Стандарт устанавливает основные параметры и размеры автооператорных ванн для электрохимической обработки поверхности и получения покрытий
ГОСТ 23739—85 «Автооператоры линий для химической и электрохимической обработки поверхности и получения покрытий. Основные параметры и размеры»	С 01.07.86 до 01.07.91	Стандарт устанавливает основные параметры и размеры автооператоров линий для химической, электрохимической обработки поверхности и получения покрытий
<b>4. Лакокрасочные, полимерные покрытия</b>		
ГОСТ 9.010—80 «ЕСЗКС. Воздух сжатый для распыления лакокрасочных материалов. Технические требования. Правила и методы контроля»	С 01.01.82	Стандарт устанавливает технические требования, правила и методы контроля сжатого воздуха, предназначенного для окрашивания распылением в производственных помещениях
ГОСТ 9.032—74 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Классификация и обозначения»	С 01.07.75 до 01.07.90	Стандарт устанавливает классификацию и обозначения покрытий в конструкторской и технологической документации
ГОСТ 9.045—75 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Ускоренные методы определения светостойкости»	С 01.01.76	Стандарт устанавливает методы ускоренных испытаний лакокрасочных покрытий для оценки светостойкости в различных условиях эксплуатации на открытом воздухе
ГОСТ 9.072—77 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Термины и определения»	С 01.01.78	Стандарт устанавливает применяемые в науке, технике и производстве термины и определения, относящиеся к лакокрасочным покрытиям

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.074—77 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные изделий, предназначенных для эксплуатации в районах с умеренным климатом. Технические требования. Методы ускоренных испытаний»	С 01.07.78 до 01.07.91	Стандарт устанавливает требования к лакокрасочным покрытиям по устойчивости к воздействию климатических факторов, методы ускоренных испытаний покрытий изделий, предназначенных для эксплуатации в районах с умеренным климатом
ГОСТ 9.083—78 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на долговечность в жидких агрессивных средах»	С 01.01.79	Стандарт устанавливает методы ускоренных испытаний покрытий на долговечность, определяемую их ресурсом в агрессивных средах
ГОСТ 9.104—79 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Группы условий эксплуатации»	С 01.07.80	Стандарт устанавливает группы условий эксплуатации изделий (деталей) с лакокрасочными покрытиями в зависимости от макроклиматического района и категории размещения изделий
ГОСТ 9.105—80 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Классификация и основные параметры методов окрашивания»	С 01.07.81 до 01.07.91	Стандарт устанавливает классификацию и основные параметры методов окрашивания
ГОСТ 9.401—79 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные изделий, предназначенных для эксплуатации в районах с тропическим климатом. Общие технические требования и методы ускоренных испытаний»	С 01.01.83 до 01.01.88	Стандарт распространяется на лакокрасочные покрытия металлических и деревянных поверхностей изделий, предназначенных для эксплуатации в районах с тропическим климатом, устанавливает общие технические требования и методы ускоренных испытаний

## Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.402—80 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием»	С 01.01.81 до 01.07.91	Стандарт устанавливает технические требования к качеству поверхностей: технологию подготовки поверхностей изделий перед окрашиванием
ГОСТ 9.403—80 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей»	С 01.01.82	Стандарт устанавливает методы испытаний покрытий на стойкость к статическому воздействию различных жидкостей. Стандарт устанавливает три метода испытаний: погружением, контактным, капельным
ГОСТ 9.404—81 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные изделий, предназначенных для эксплуатации в районах с холодным климатом. Общие технические требования и методы ускоренных испытаний»	С 01.01.83	Стандарт устанавливает требования к лакокрасочным покрытиям по стойкости к воздействию климатических факторов. Методы ускоренных испытаний изделий, предназначенных для эксплуатации в районах с холодным климатом
ГОСТ 9.405—83 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Метод определения режима горячей сушки»	С 01.07.84 до 01.07.89	Стандарт устанавливает метод определения режима горячей сушки лакокрасочных покрытий на изделиях из черных и цветных металлов и их сплавов
ГОСТ 9.406—84 «ЕСЗКС. Покрытия органосиликатные. Технические требования и методы испытаний»	С 01.01.85	Стандарт устанавливает технические требования к органосиликатным покрытиям и методы их испытаний
ГОСТ 9.407—84 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида»	С 01.07.85	Стандарт устанавливает метод оценки внешнего вида лакокрасочных покрытий при испытаниях, эксплуатации (хранении) изделий

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 6992—68 «Покрyтия лакокрасочные. Метод испытаний на стойкость в атмосферных условиях»	С 01.07.68 до 01.01.88	Стандарт устанавливает метод испытаний лакокрасочных покрытий на стойкость в природных условиях
ГОСТ 16948—79 «Источники света искусственные. Метод определения интенсивности ультрафиолетового излучения при климатических испытаниях в лабораторных условиях»	С 01.01.81	Стандарт устанавливает метод химического определения интенсивности ультрафиолетового излучения искусственных источников света при лабораторных климатических испытаниях
ГОСТ 16976—71 «Покрyтия лакокрасочные. Метод определения степени меления»	С 01.01.72	Стандарт устанавливает метод определения разрушения пигментированного лакокрасочного покрытия
ГОСТ 23093—78 «Установки сушильные для лакокрасочных покрытий. Типы и основные размеры»	С 01.07.79 до 01.07.89	Стандарт устанавливает основные типы и размеры сушильных установок, применяемых для сушки лакокрасочных покрытий
ГОСТ 23750—79 «Аппараты искусственной погоды на ксеноновых излучателях. Общие технические требования»	С 01.07.81	Стандарт устанавливает требования к аппаратам искусственной погоды, применяемым для ускоренных климатических испытаний изделий, материалов и покрытий на воздействие солнечного излучения, температуры, осадков
ГОСТ 23852—79 «Покрyтия лакокрасочные. Общие требования к выбору по декоративным свойствам»	С 01.01.81 до 01.01.95	Стандарт устанавливает общие требования к выбору покрытий, обеспечивающих их эстетическое восприятие»

Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
<b>5. Временная противокоррозионная защита</b>		
ГОСТ 9.011—79 «ЕСЗКС. Полуфабрикаты из алюминия и алюминиевых сплавов. Общие требования к временной противокоррозионной защите, упаковке и транспортированию»	С 01.07.79	Стандарт распространяется на полуфабрикаты из алюминия и алюминиевых сплавов. Стандарт устанавливает требования к выбору средств временной противокоррозионной защиты и упаковки, а также к транспортированию, обеспечивающих их защиту от коррозии и механических повреждений на весь период транспортирования и хранения у потребителя в течение 15 сут в условиях, исключающих попадание атмосферных осадков
ГОСТ 9.014—78 «ЕСЗКС Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования»	С 01.01.80 до 01.01.90	Стандарт распространяется на все виды изделий по ГОСТ 2.101.68 и металлические полуфабрикаты и устанавливает общие требования к выбору средств временной противокоррозионной защиты и консервации на период хранения и транспортирования
ГОСТ 9.016—74 «ЕСЗКС. Полуфабрикаты из магниевых сплавов. Общие требования к временной противокоррозионной защите, упаковке и транспортированию»	С 01.01.75	Стандарт распространяется на оксидированные полуфабрикаты из магниевых сплавов: листы, плиты, профили, полосы, прутки и трубы. Стандарт устанавливает требования к выбору средств временной противокоррозионной защиты и упаковки, обеспечивающие их защиту от коррозии и механических повреждений на период транспортирования и хранения в течение 10 сут у потребителя в условиях, исключающих попадание атмосферных осадков

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.028—74 «ЕСЗКС. Межоперационная противокоррозионная защита заготовок деталей и сборочных единиц металлических изделий. Общие требования»	С 01.07.75 до 01.07.90	Стандарт распространяется на заготовки из полуфабрикатов, детали и сборочные единицы, используемые для изготовления металлических изделий, и устанавливает общие требования к их защите от атмосферной коррозии в процессе изготовления в пределах одного предприятия
ГОСТ 9.038—74 «ЕСЗКС. Герметизирующие материалы. Методы ускоренных испытаний»	С 01.01.76 до 01.01.89	Стандарт распространяется на герметизирующие материалы: полимерные пленки, бумаги и ткани, имеющие пароводонепроницаемое покрытие, полимерные ленты с липким слоем и герметизирующие составы (замазки), применяемые для полной или частичной герметизации изделий при их консервации на период транспортирования и хранения в различных климатических условиях Стандарт устанавливает для каждого вида герметизирующих материалов комплекс методов лабораторных ускоренных исследовательских испытаний с целью получения сравнительной оценки их свойств, определяющих возможность использования герметизирующих материалов при консервации
ГОСТ 9.041—74 «ЕСЗКС Ингибиторы атмосферной коррозии. Методы испытаний защитной способности»	С 01.01.76 до 01.01.90	Стандарт распространяется на ингибиторы атмосферной коррозии (летучие и контактные), применяемые для консервации изделий, и устанавливает методы испытаний защитной способности

## Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.042—75 «ЕСЗКС. Ингибированные полимерные покрытия. Метод испытаний защитной способности»	С 01.01.76 до 01.01.90	Стандарт распространяется на ингибированные полимерные покрытия: снимаемые, смываемые и неснимаемые, применяемые для временной защиты изделий от атмосферной коррозии. Стандарт устанавливает метод испытаний защитной способности
ГОСТ 9.044—75 «ЕСЗКС. Масла моторные рабочеконсервационные. Метод определения коррозионной агрессивности в условиях окисления влажным воздухом»	С 01.01.81 до 01.01.88	Стандарт распространяется на моторные рабочеконсервационные масла и устанавливает метод определения их коррозионной агрессивности
ГОСТ 9.054—75 «ЕСЗКС. Консервационные масла, смазки и нефтяные ингибированные тонкопленочные покрытия. Методы ускоренных испытаний защитной способности»	С 01.01.76 до 01.01.91	Стандарт распространяется на масла, смазки и нефтяные тонкопленочные покрытия, применяемые для консервации изделий, с целью защиты от атмосферной коррозии. Стандарт устанавливает методы лабораторных ускоренных испытаний для оценки защитной способности консервационных материалов
ГОСТ 9.080—77 «ЕСЗКС. Смазки пластичные. Ускоренный метод определения коррозионного воздействия на металлы»	С 01.01.79 до 01.01.89	Стандарт устанавливает ускоренный метод определения коррозионного воздействия пластичных смазок на материалы

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.081—77 «ЕСЗКС. Полуфабрикаты из алюминиевых и магниевых сплавов. Общие требования к временной противокоррозионной защите и хранению»	С 01.01.79 до 01.01.89	Стандарт распространяется на полуфабрикаты (листы, плиты, трубы, профили, поковки, штамповки, прутки, полосы, ленты, проволоку) из алюминия и его сплавов, магниевых сплавов с оксидным покрытием, а также на слитки и чушки из алюминия, магния и их сплавов и устанавливает общие технические требования к хранению
ГОСТ 9.103—78 «ЕСЗКС. Временная противокоррозионная защита металлов и изделий. Термины и определения»	С 01.01.79	Стандарт устанавливает термины и определения, применяемые в науке, технике и производстве в области временной противокоррозионной защиты металлов и изделий
ГОСТ 9.501—79 «ЕСЗКС. Линасил ИФХАН-1. Технические требования»	С 01.07.79 до 01.07.89	Стандарт устанавливает технические требования на легучий ингибитор коррозии ИФХАН-1
ГОСТ 9.502—82 «ЕСЗКС. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний»	С 01.01.84 до 01.01.89	Стандарт устанавливает методы лабораторных испытаний для оценки эффективности защиты металлов и сплавов от коррозии в водных системах с рН, близким к нейтральной области
ГОСТ 23216—78 «Изделия электротехнические. Хранение, транспортирование, консервация, упаковка. Общие требования и методы испытаний»	С 01.07.79 до 01.01.89	Стандарт распространяется на электротехнические изделия и запасные части к ним, а также электроизоляционные материалы и устанавливает общие требования к хранению, транспортированию, консервации и упаковке изделий и методы контроля и испытаний упаковки и упаковочных изделий

## Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 24927—81 «Временная противокоррозионная защита изделий электронной техники. Технические требования и методы испытаний»	С 01.07.82	Стандарт распространяется на изделия электронной техники и устанавливает требования к выбору и применению средств временной противокоррозионной защиты изделий от атмосферной коррозии при длительном хранении на складах заказчика, транспортировании, а также методы ускоренных испытаний средств временной защиты
<b>6. Электрохимическая защита</b>		
ГОСТ 9.015—74 «ЕСЗКС. Подземные сооружения. Общие технические требования»	С 01.01.75	Стандарт распространяется на подземные металлические сооружения, источники блуждающих токов, линии передач энергии постоянного тока и устанавливает общие технические требования к методам и средствам защиты подземных металлических сооружений от почвенной коррозии и коррозии блуждающими токами
ГОСТ 9.056—75 «ЕСЗКС. Стальные корпуса кораблей и судов. Общие технические требования к электрохимической защите при долговременном стояночном режиме»	С 01.07.76	Стандарт распространяется на стальные корпуса кораблей и судов, находящихся в консервации, при достройке и ремонте на плаву, стальные корпуса плавучих платформ, буровых установок и отдельных типов судов и устанавливает общие технические требования к системам защиты

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 16149—70 «Защита подземных сооружений от коррозии блуждающим током поляризованными протекторами. Технические требования»	С 01.07.71	Стандарт распространяется на все виды отдельных подземных сооружений и устанавливает технические требования к установке поляризованных протекторов для защиты подземных сооружений от коррозии блуждающим током
ГОСТ 25812—83 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии»	С 01.01.84 до 01.01.89	Стандарт распространяется на магистральные нефтегазо- и продуктопроводы и отводы от них; трубопроводы компрессорных, газораспределительных, перекачивающих и насосных станций и головных сооружений промыслов; обсадные колонны скважин и трубопроводов нефтегазопромыслов, подземные хранилища газа и установки комплексной подготовки газа и нефти
ГОСТ 26501—85 «Корпуса морских судов. Общие требования к электрохимической защите»	С 01.01.86	Стандарт устанавливает требования к электрохимической защите от коррозии стальных корпусов морских судов, а также других соприкасающихся с морской водой корпусных конструкций и гребных винтов в различных условиях эксплуатации
<b>7. Защита от старения</b>		
ГОСТ 9.002—72 «ЕСЗКС. Резины. Метод ускоренного определения светостойкости на гелиоустановке»	С 01.07.73 до 01.01.88	Стандарт устанавливает метод ускоренного определения светостойкости резин в естественных климатических условиях на гелиоустановке по изменению одного или нескольких характерных показателей старения до заданного значения коэффициента старения

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
<p>ГОСТ 9.022—74 «ЕСЗКС. Ткани из натуральных, искусственных и синтетических волокон, кожа искусственная и материалы пленочные. Методы испытаний на старение в природных и лабораторных условиях»</p>	<p>С 01.01.76 до 01.01.88</p>	<p>Стандарт устанавливает методы испытаний тканей из натуральных, искусственных и синтетических волокон, кожи искусственной и материалов пленочных на стойкость к воздействию климатических факторов в природных и лабораторных условиях</p> <p>Стойкость материалов к воздействию климатических факторов устанавливают по изменению характерного показателя старения</p>
<p>ГОСТ 9.024—74 «ЕСЗКС. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению»</p>	<p>С 01.07.75</p>	<p>Стандарт устанавливает ускоренные методы испытаний резин и резиновых изделий на стойкость к термическому старению в недеформированном состоянии в воздухе или в кислороде</p>
<p>ГОСТ 9.026—74 «ЕСЗКС. Резины. Метод ускоренного испытания на стойкость к озонному старению»</p>	<p>С 01.07.76 до 01.07.91</p>	<p>Стандарт устанавливает метод ускоренного испытания резин и резиновых изделий на стойкость к озонному старению при статической и динамической деформации растяжения</p>
<p>ГОСТ 9.029—74 «ЕСЗКС. Резины. Метод испытаний на стойкость к термическому старению при статической деформации сжатия</p>	<p>С 01.01.76 до 01.01.91</p>	<p>Стандарт устанавливает методы испытаний резин с твердостью от 30 до 95 единиц по Шору на стойкость к термическому старению при статической деформации сжатия по относительной остаточной деформации сжатия</p>

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.030—74 «ЕСЗКС. Резины. Метод испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред»	С 01.07.75 до 01.01.88	Стандарт устанавливает метод испытаний в ненапряженном состоянии резин и резиновых изделий на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред
ГОСТ 9.061—75 «ЕСЗКС. Резины. Метод ускоренных испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при вращательном движении в режиме трения»	С 01.01.80 до 01.01.90	Стандарт устанавливает метод ускоренных испытаний резин на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при вращательном движении в режиме трения
ГОСТ 9.064—76 «ЕСЗКС. Резины. Метод ускоренных испытаний на стойкость к термосветозонному старению»	С 01.01.81 до 01.01.88	Стандарт устанавливает метод ускоренных испытаний резин и резиновых изделий на стойкость к термосветозонному старению при воздействии статической или динамической деформации растяжения
ГОСТ 9.065—76 «ЕСЗКС. Резины. Метод испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при постоянном растягивающем напряжении»	С 01.01.81 до 01.01.90	Стандарт устанавливает метод испытаний резин на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при постоянном растягивающем напряжении по следующим показателям: времени до разрыва образца ( $t_p$ ); скорости ползучести ( $v$ )
ГОСТ 9.066—76 «ЕСЗКС. Резины. Метод испытаний на стойкость к старению при воздействии естественных климатических факторов»	С 01.01.77 до 01.01.91	Стандарт устанавливает метод испытаний на стойкость к старению недеформированных и статически деформированных резин в заданном климатическом районе (климатическое старение по изменению характерного показателя старения)

Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
<p>ГОСТ 9.067—76 «ЕСЗКС. Резины для изделий, работающих в условиях термического и светоозонного старения. Технические требования»</p>	<p>С 01.01.77 до 01.01.92</p>	<p>Стандарт устанавливает технические требования к резинам для уплотнительных деталей по стойкости к термическому и озонному старению и сроки сохранения свойств резин в недеформированном и деформированном состояниях в условиях хранения во всех климатических районах, за исключением климатических районов с тропическим сухим и тропическим влажным климатом</p>
<p>ГОСТ 9.068—76 «ЕСЗКС. Герметизирующие материалы. Методы испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред»</p>	<p>С 01.01.78 до 01.01.88</p>	<p>Стандарт устанавливает методы испытаний вулканизированных эластичных герметизирующих материалов на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при заданных температуре и продолжительности испытаний по одному из следующих показателей: условной прочности при растяжении и относительному удлинению в момент разрыва (метод А); прочности связи герметика с металлом при отслаивании (метод Б); изменению массы (метод В); скорости отслаивания герметика от металла при постоянной отслаивающей нагрузке (метод Г)</p>
<p>ГОСТ 9.070—76 «ЕСЗКС. Резины. Методы испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при статической деформации сжатия»</p>	<p>С 01.01.80 до 01.01.90</p>	<p>Стандарт устанавливает методы испытаний резин и резиновых изделий на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при статической деформации сжатия</p>

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
<p>ГОСТ 9.071—76 «ЕСЗКС. Резины для изделий, работающих в жидких агрессивных средах. Технические требования»</p>	<p>С 01.01.80 до 01.01.90</p>	<p>Стандарт устанавливает технические требования и группы стойкости резин к воздействию жидких агрессивных сред в ненапряженном состоянии, при растягивающем напряжении и многократных деформациях растяжения и в режиме трения</p>
<p>ГОСТ 9.0701—79 «ЕСЗКС. Резины. Метод испытаний на стойкость к радиационному старению»</p>	<p>С 01.01.80 до 01.01.90</p>	<p>Стандарт устанавливает метод испытаний резин на стойкость к воздействию фотонного ионизирующего излучения в недеформированном и деформированном (при статической деформации сжатия) состояниях на воздухе и статическом вакууме при заданной температуре по изменению характерного показателя старения</p>
<p>ГОСТ 9.703—79 «ЕСЗКС. Пластмассы для изделий, предназначенных для эксплуатации в районах с тропическим климатом. Общие требования к выбору и методы испытаний»</p>	<p>С 01.07.80 до 01.07.91</p>	<p>Стандарт устанавливает общие требования к выбору пластмасс для деталей машин, приборов и других технических изделий, поставляемых в макроклиматические районы с тропическим климатом по ГОСТ 15151—69, и методы их испытаний по следующим показателям: грибоустойкости; коэффициенту сохранения свойств (<math>k</math>), определяемому по изменению показателей физико-механических свойств и внешнего вида</p>

## Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.704—80 «ЕСЗКС. Резины. Методы определения работоспособности уплотнительных деталей неподвижных соединений при радиационно-термическом старении»	С 01.07.81 до 01.07.91	Стандарт устанавливает метод определения работоспособности резинотехнических уплотнительных деталей неподвижных неразъемных соединений сборочных единиц, машин, агрегатов и запасных частей при радиационно-термическом старении по одному из показателей: максимальному значению поглощенной дозы излучения или продолжительности облучения при заданной мощности дозы излучения, при которых обеспечивается герметичность системы в месте уплотнения
ГОСТ 9.707—81 «ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение»	С 01.01.83 до 01.01.88	Стандарт устанавливает методы ускоренных испытаний полимерных материалов, деталей и узлов из них в ненапряженном состоянии, а также на резиновые детали в напряженном состоянии (сжатие радиальное до 25 %, осевое до 45 %) для определения и прогнозирования изменения свойств при термовлажностном климатическом старении
ГОСТ 9.708—83 «ЕСЗКС. Пластмассы. Методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов»	С 01.01.85 до 01.01.92	Стандарт распространяется на пластмассы в ненапряженном состоянии и устанавливает методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов
ГОСТ 9.709—83 «ЕСЗКС. Резины пористые. Метод ускоренных испытаний на стойкость к термическому старению»	С 01.01.85 до 01.01.90	Стандарт устанавливает метод ускоренных испытаний пористых резин и изделий из них на стойкость к термическому старению в воздухе

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.710—84 «ЕСЗКС. Старения полимерных материалов. Термины и определения»	С 01.01.86	Стандарт устанавливает применяемые в науке, технике и производстве термины и определения в области старения полимерных материалов
ГОСТ 15152—69 «ЕСЗКС. Изделия резиновые технические для районов с тропическим климатом. Общие технические требования»	С 01.01.71	Стандарт устанавливает требования к составлению рецептур резин; к выбору защитных средств, а также их дозировки; требования по обеспечению грибостойкости; контролю качества; маркировке и упаковке резиновых технических изделий, поставляемых в районы с тропическим климатом
<b>8. Защита от биоповреждений</b>		
ГОСТ 9.023—74 «ЕСЗКС. Топлива нефтяные. Метод лабораторных испытаний биостойкости топлив, защищенных противомикробными присадками»	С 01.07.75	Стандарт устанавливает метод оценки биостойкости нефтяных топлив, защищенных противомикробными присадками, в контакте с водноминеральной средой, зараженной микроорганизмами
ГОСТ 9.048—75 «ЕСЗКС. Изделия технические. Метод испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов»	С 01.07.76 до 01.07.91	Стандарт устанавливает метод оценки грибостойкости технических изделий по шестибальной шкале

## Продолжение прил 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9 049—75 «ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов»	С 01.07.76 до 01.07.91	Стандарт устанавливает методы испытаний полимерных материалов на грибостойкость. Методы позволяют установить, является ли материал источником питания для развития плесневых грибов, обладает ли материал фунгицидными свойствами и влияют ли внешние загрязнения на грибостойкость материала
ГОСТ 9.050—75 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов»	С 01.07.76	Стандарт устанавливает методы испытаний лакокрасочных покрытий на стойкость к воздействию плесневых грибов. Методы позволяют определить, является ли лакокрасочное покрытие источником питания для развития плесневых грибов, устанавливают наличие в лакокрасочном покрытии фунгицидных свойств и стойкость лакокрасочного покрытия к воздействию продуктов жизнедеятельности грибов в присутствии дополнительного источника питания
ГОСТ 9.051—75 «ЕСЗКС. Компоненты полимерных материалов. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов»	С 01.07.76 до 01.07.91	Стандарт устанавливает методы испытаний компонентов полимерных материалов на грибостойкость. Методы позволяют устанавливать, является ли компонент источником питания для развития плесневых грибов, обладает ли компонент фунгицидными и (или) фунгистатическими свойствами и влияют ли внешние загрязнения на грибостойкость компонента

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.052—75 «ЕСЗКС. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов»	С 01.01.76 до 01.01.89	Стандарт устанавливает методы испытаний масел и смазок на стойкость к воздействию плесневых грибов. Методы применяют для установления грибостойкости масел и смазок при отсутствии минеральных и органических загрязнений (метод 1), применяют для установления грибостойкости в условиях, имитирующих минеральные загрязнения (метод 2)
ГОСТ 9.053—75 «ЕСЗКС. Материалы полимерные. Метод испытаний в природных условиях в атмосфере на микробиологическую устойчивость»	С 01.01.76	Стандарт устанавливает метод испытаний полимерных материалов на стойкость к повреждению микроорганизмами, в природных условиях в атмосфере по степени роста микроорганизмов или по изменению показателей физико-химических свойств Испытания проводят на климатических испытательных станциях или микологических площадках
ГОСТ 9.055—75 «ЕСЗКС. Ткани шерстяные. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к повреждению молью»	С 01.07.76	Стандарт устанавливает метод определения стойкости шерстяных тканей к повреждению молью
ГОСТ 9.057—75 «ЕСЗКС. Материалы полимерные, древесина, ткани, бумага, картон, Метод лабораторных испытаний на устойчивость к повреждению грызунами»	С 01.07.76	Стандарт устанавливает метод определения стойкости полимерных материалов, древесины, тканей, бумаги, картона к повреждению грызунами

## Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.058—75 «ЕСЗКС. Материалы полимерные, древесина, ткани, бумага, картон. Методы испытаний на устойчивость к повреждению термитами»	С 01.01.77	Стандарт устанавливает методы определения стойкости полимерных материалов, древесины, тканей, бумаги, картона к повреждению термитами
ГОСТ 9.060—75 «ЕСЗКС. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению»	С 01.01.77	Стандарт устанавливает метод испытаний ткани из натуральных, искусственных и синтетических волокон на стойкость к микробиологическому разрушению по изменению разрывной нагрузки
ГОСТ 9.082—77 «ЕСЗКС. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий»	С 01.01.79 до 01.01.89	Стандарт устанавливает методы испытаний масел и смазок на стойкость к воздействию бактерий при отсутствии минеральных и органических загрязнений (метод 1), наличии минеральных загрязнений (метод 2), при наличии минеральных и органических загрязнений (метод 3)
ГОСТ 9.085—78 «ЕСЗКС. Жидкости смазочно-охлаждающие. Методы испытаний на биостойкость»	С 01.07.79 до 01.07.89	Стандарт устанавливает методы испытаний смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) на стойкость к воздействию бактерий и плесневых грибов. Методы позволяют установить устойчивость СОЖ к аэробным, анаэробным бактериям и плесневым грибам
ГОСТ 9.102—78 «ЕСЗКС. Воздействие биологических факторов на технические объекты. Термины и определения»	С 01.07.79	Стандарт устанавливает применяемые в науке, технике и производстве термины и определения в области защиты технических объектов от воздействия биологических факторов

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.801—82 «ЕСЗКС. Бумага, Методы определения грибостойкости»	С 01.07.83	Стандарт устанавливает методы лабораторных испытаний бумаги на грибостойкость с использованием ферментных препаратов — грибных целлюлоз
Методы применяют для сравнительной оценки грибостойкости бумаги по изменению ее прочности на излом при многократных перегибах и по накоплению сахаров в растворе фермента		
ГОСТ 9.802—84 «ЕСЗКС. Ткани и изделия из натуральных, искусственных, синтетических волокон и их смесей. Метод испытаний на грибостойкость»	С 01.01.85	Стандарт устанавливает метод исследовательских лабораторных испытаний на грибостойкость тканей и изделий бытового, технического и специального назначения из натуральных, искусственных, синтетических волокон и их смесей с обработкой и без обработки биоцидами
<b>9. Общие вопросы коррозии и защиты металлов</b>		
ГОСТ 9.017—74 «ЕСЗКС. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на общую коррозию»	С 01.01.75 до 01.01.89	Стандарт устанавливает методы ускоренных испытаний алюминия и алюминиевых сплавов без защитных покрытий на общую коррозию для получения сравнительных данных о коррозионной стойкости
ГОСТ 9.019—74 «ЕСЗКС. Сплавы алюминиевые и магниевые. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание»	С 01.01.75 до 01.01.90	Стандарт устанавливает методы ускоренных испытаний алюминиевых и магниевых сплавов без защитных покрытий на коррозионное растрескивание

## Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.020—74 «ЕСЗКС. Магний и сплавы магниевые. Методы ускоренных испытаний на общую коррозию»	С 01.01.75 до 01.01.88	Стандарт устанавливает методы ускоренных испытаний магния и магниевых сплавов без защитных покрытий на общую коррозию для получения сравнительных данных о коррозионной стойкости сплавов
ГОСТ 9.021—74 «ЕСЗКС. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию»	С 01.01.75 до 01.01.88	Стандарт устанавливает методы ускоренных испытаний и критерии оценки стойкости алюминия и алюминиевых сплавов без защитных покрытий к межкристаллитной коррозии
ГОСТ 9.039—74 «ЕСЗКС. Коррозионная агрессивность атмосферы»	С 01.01.76	Стандарт устанавливает методы определения параметров коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к металлам, сплавам и металлическим покрытиям, а также значения указанных параметров на территории СССР
ГОСТ 9.040—74 «ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Расчетно-экспериментальный метод определения коррозионных потерь в атмосферных условиях»	С 01.01.76	Стандарт устанавливает метод прогнозирования коррозионных потерь металлов и сплавов за первый год эксплуатации по результатам ускоренных испытаний
ГОСТ 9.902—81 «ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на коррозионную агрессивность»	С 01.01.82	Стандарт устанавливает методы ускоренных испытаний на коррозионную агрессивность полимерных материалов
ГОСТ 9.903—81 «ЕСЗКС. Стали и сплавы высокопрочные. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание»	С 01.07.82	Стандарт устанавливает методы испытаний высокопрочных сталей и титановых сплавов на коррозионное растрескивание при постоянной нагрузке, ступенчато изменяемой нагрузке, постоянной нагрузке и одновременном воздействии коррозионной среды

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 9.904—82 «ЕСЗКС. Сплавы алюминиевые. Метод ускоренных испытаний на расслаивающую коррозию»	С 01.07.83	Стандарт устанавливает метод ускоренных испытаний и критерии оценки стойкости алюминиевых сплавов без защитных покрытий на расслаивающую коррозию
ГОСТ 9.905—82 «ЕСЗКС. Методы коррозионных испытаний. Общие требования»	С 01.07.83	Стандарт распространяется на металлы, сплавы, средства противокоррозионной защиты и устанавливает общие требования к проведению коррозионных испытаний
ГОСТ 9.906—83 «ЕСЗКС. Станции климатические испытательные. Общие требования»	С 01.01.83	Стандарт устанавливает цели испытаний, типы станций, требования к размещению станций, общие требования к сооружениям и оборудованию станций, объему и методам метеорологических наблюдений и метрологическому обеспечению климатических испытательных станций
ГОСТ 9.907—83 «ЕСЗКС. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний»	С 01.01.85	Стандарт устанавливает методы удаления продуктов коррозии с образцов металлов, сплавов, металлических покрытий после коррозионных испытаний, применяемые при определении коррозионных потерь по изменению массы образца
ГОСТ 9.908—85 «ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости»	С 01.01.87	Стандарт устанавливает основные показатели коррозии и коррозионной стойкости (химического сопротивления) металлов и сплавов при сплошной, питтинговой, межкристаллитной, расслаивающей коррозии, коррозии пятнами, коррозионном растрескивании, коррозионной усталости и методы их определения

Продолжение прил. 1

Номер и наименование стандарта	Срок действия стандарта	Аннотация
ГОСТ 5272—68 «ЕСЗКС. Коррозия металлов. Термины»	С 01.01.69	Стандарт устанавливает применяемые в науке, технике и производстве термины и определения в области коррозии металлов

Приложение 2

Сведения о стандартах СЭВ по проблемам коррозии, старения и биоповреждений

Номер и наименование стандарта	Срок применения стандарта в народном хозяйстве	Страна-исполнитель	Аннотация
СТ СЭВ 458—77 «Климатическое районирование земного шара для технических целей»	Январь 1978 г.	ЧССР	Стандарт устанавливает районирование земного шара по климатическим факторам, воздействующим на технические изделия и материалы
СТ СЭВ 460—77 «Виды климатических исполнений технических изделий»	Январь 1978 г.	ЧССР	Стандарт позволяет унифицировать и упорядочить выпуск разнородных по конструкции и назначению изделий в единых климатических исполнениях, сократить число видов климатических исполнений, увеличить срок службы изделий и материалов

Номер и наименование стандарта	Срок применения стандарта в народном хозяйстве	Страна-исполнитель	Аннотация
СТ СЭВ 990—78 «Защита от коррозии. Покрытия металлические. Контроль защитных свойств по методу «Корродкоте»	Январь 1980 г.	ПНР	Стандарт устанавливает метод контроля защитных свойств покрытий медь-никель-хром и никель-хром на стали и цинковых сплавах
СТ СЭВ 991—78 «Коррозия металлов. Коррозионная агрессивность атмосферы. Классификация»	Январь 1981 г.	ЧССР	Стандарт устанавливает факторы, характеризующие коррозионную агрессивность атмосферы, градацию загрязнения атмосферы, типы атмосферы и степени коррозионной агрессивности
СТ СЭВ 992—78 «Защита от коррозии. Общие требования к временной защите металлов»	Январь 1980 г.	ЧССР	Стандарт распространяется на металлические полуфабрикаты, детали, сборочные единицы, машины и другие технические изделия. Устанавливает общие требования к выбору и применению средств и методов временной защиты от атмосферной коррозии на установленные сроки хранения и транспортирования
СТ СЭВ 1255—78 «Коррозия металлов. Покрытия металлические и неметаллические на черных металлах. Методы оценки степени коррозионного поражения ржавчиной»	Январь 1981 г.	ЧССР	Стандарт устанавливает три метода оценки степени поражения покрытий в результате коррозии основного металла. Степень поражения выражают баллом

## Продолжение прил. 2

Номер и наименование стандарта	Срок применения стандарта в народном хозяйстве	Страна-исполнитель	Аннотация
СТ СЭВ 2005—79 «Защита от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Визуальный контроль качества внешнего вида»	Январь 1982 г.	ГДР	Сущность контроля заключается в осмотре металлических и неметаллических покрытий с целью обнаружения дефектов на них
СТ СЭВ 3283—81 «Защита от коррозии. Методы коррозионных испытаний. Общие требования»	Июль 1983 г.	СССР	Стандарт распространяется на металлы, сплавы и средства противокоррозионной защиты, устанавливает общие требования к проведению коррозионных испытаний
СТ СЭВ 3627—82 «Защита от коррозии. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод ускоренного коррозионного испытания в тумане нейтрального раствора хлористого натрия (метод NSS)»	Январь 1984 г.	ПНР	Сущность метода заключается в выдерживании образцов в тумане нейтрального раствора хлористого натрия (соляной туман) при $t (35 \pm \pm 2) ^\circ\text{C}$ с последующей оценкой их коррозионного поражения
СТ СЭВ 3628—82 «Защита от коррозии. Покрытия металлические. Метод ускоренного коррозионного испытания в тумане кислого раствора хлористого натрия (метод ASS)»	Январь 1984 г.	ПНР	Стандарт устанавливает метод испытаний покрытий медь-никель-хром и никель-хром на стали в тумане кислого раствора хлористого натрия

Номер и наименование стандарта	Срок применения стандарта в народном хозяйстве	Страна-исполнитель	Аннотация
СТ СЭВ 3629—82 «Защита от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод ускоренного коррозионного испытания в тумане кислого раствора хлористого натрия в хлорной меди»	Январь 1984 г.	ПНР	Стандарт устанавливает метод ускоренных испытаний покрытий медь-никель-хром, никель-хром на стали и анодно-окисных покрытий на алюминии и его сплавах
СТ СЭВ 3630—82 «Защита от коррозии. Средства временной защиты металлов. Классификация и обозначения»	Январь 1985 г.	ПНР	Стандарт устанавливает классификацию и обозначения средств временной защиты, применяемых для защиты металлических изделий от коррозии
СТ СЭВ 3915—82 «Защита от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к неразрушающим методам измерения толщины»	Январь 1985 г.	ВНР	Стандарт устанавливает неразрушающие методы измерения толщины отрыва постоянного магнита, магнитного потока, электромагнитной индукции, вихревых токов
СТ СЭВ 4118—83 «Защита от коррозии. Покрытия анодно-окисные на алюминии и его сплавах. Химический метод определения сплошности»	Январь 1985 г.	ВНР	Стандарт устанавливает методы контроля качества анодно-окисных покрытий на алюминии и его сплавах

Номер и наименование стандарта	Срок применения стандарта в народном хозяйстве	Страна-исполнитель	Аннотация
СТ СЭВ 4119—83 «Защита от коррозии. Покрытия анодно-окисные на алюминии и его сплавах. Метод определения степени уплотнения»	Январь 1985 г.	ВНР	Стандарт устанавливает методы контроля качества ненаполненных и наполненных окрашенных и неокрашенных анодно-окисных покрытий на алюминии и его сплавах
СТ СЭВ 4120—83 «Защита от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод определения отражающей способности»	Январь 1985 г.	ВНР	Стандарт устанавливает полуколичественный метод контроля качества металлических и неметаллических неорганических покрытий по их отражающей способности
СТ СЭВ 4199—83 «Защита от коррозии. Металлы, сплавы и покрытия. Метод испытаний в морской воде в естественных условиях»	Январь 1985 г.	НРБ	Стандарт распространяется на металлы, сплавы, металлические и неметаллические неорганические, лакокрасочные и другие полимерные покрытия
СТ СЭВ 4200—83 «Защита от коррозии. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод коррозионных испытаний в атмосферных условиях»	Январь 1985 г.	ЧССР	Стандарт устанавливает метод коррозионных испытаний на климатических станциях

Номер и наименование стандарта	Срок применения стандарта в народном хозяйстве	Страна-исполнитель	Аннотация
СТ СЭВ 4201—83 «Защита от коррозии. Станции климатические испытательные. Общие требования»	Январь 1985 г.	ЧССР	Стандарт устанавливает общие требования к расположению станций, основные воздействующие климатические и аэрохимические факторы
СТ СЭВ 4202—83 «Защита от коррозии. Покрытия металлизированные цинковые и алюминиевые. Обозначения, технические требования и методы испытания»	Июль 1985 г.	ЧССР	Стандарт устанавливает: — обозначения металлизационных покрытий из цинка, алюминия и их сплавов на стали и чугуне; — технические требования к поверхности основного металла, проведению металлизации; — методы контроля внешнего вида и толщины покрытия; — метод испытаний прочности сцепления покрытия с основным металлом
СТ СЭВ 4235—83 «Защита от коррозии. Металлы, сплавы и покрытия. Метод ускоренных коррозионных испытаний при воздействии сернистого газа с конденсацией влаги»	Январь 1985 г.	ГДР	Метод основан на выдерживании образцов материалов при воздействии сернистого газа с конденсацией влаги при $\pm(40\pm 3^\circ)$ и последующей оценки их коррозионного поражения

## Продолжение прил. 2

Номер и наименование стандарта	Срок применения стандарта в народном хозяйстве	Страна-исполнитель	Аннотация
<p>СТ СЭВ 4660—84 «Защита от коррозии. Покрытия металлические электролитические. Метод контроля прочности сцепления»</p> <p>СТ СЭВ 4661—84 «Покрытия металлические электролитические. Метод определения внутренних напряжений»</p>	<p>Июль 1986 г.</p> <p>Июль 1986 г.</p>	<p>ПНР</p> <p>ЧССР</p>	<p>Стандарт устанавливает методы контроля прочности сцепления металлических электролитических покрытий с основным металлом</p> <p>Стандарт распространяется на металлические покрытия, осаждаемые в электролитических ваннах при температуре до 80 °С, и устанавливает метод определения усредненных внутренних напряжений I-го ряда по всему сечению покрытия</p>
<p>СТ СЭВ 4662—84 «Защита от коррозии. Покрытия анодно-окисные на алюминии и его сплавах. Технические требования и методы испытаний»</p>	<p>Июль 1986 г.</p>	<p>ВНР</p>	<p>Стандарт распространяется на уплотненные защитные и защитно-декоративные анодно-окисные покрытия на рабочих поверхностях изделий из алюминия и его сплавов</p>
<p>СТ СЭВ 4663—83 «Защита от коррозии. Покрытия, полученные способом горячего цинкования. Технические требования и методы испытания»</p>	<p>Июль 1986 г.</p>	<p>ГДР</p>	<p>Стандарт распространяется на антикоррозионные цинковые покрытия, наносимые горячим способом на изделия из нелегированной и низколегированной конструкционной стали, стального литья, а также ковкого и серого чугуна</p>

Номер и наименование стандарта	Срок применения стандарта в народном хозяйстве	Страна-исполнитель	Аннотация
СТ СЭВ 4664—84 «Защита от коррозии. Покрытия электролитические никелево-хромовые и медно-никелево-хромовые»	Июль 1986 г.	НРБ	Стандарт распространяется на электролитические никелево-хромовые и медно-никелево-хромовые покрытия, наносимые на изделия из сплавов на основе железа, цинковых сплавов, меди и ее сплавов и алюминия и его сплавов
СТ СЭВ 4665—84 «Защита от коррозии. Покрытия электролитические никелевые и медно-никелевые»	Июль 1986 г.	НРБ	Стандарт распространяется на электролитические никелевые и медно-никелевые покрытия, наносимые на изделия из сплавов на основе железа, из цинковых сплавов, меди и ее сплавов и алюминия и его сплавов
СТ СЭВ 4815—84 «Защита от коррозии. Металлы и сплавы. Методы оценки результатов коррозионных испытаний»	Январь 1987 г.	ЧССР	Стандарт устанавливает методы оценки результатов коррозионных испытаний металлов, сплавов и изделий из них с противокоррозионным покрытием и без него
СТ СЭВ 4816—84 «Защита от коррозии. Покрытия фосфатные. Технические требования и методы испытаний»	Январь 1987 г.	ГДР	Стандарт распространяется на противокоррозионные фосфатные покрытия на стали и чугуне перед обработкой поверхности консервационными средствами, лакокрасочными покрытиями и пластмассами

## Приложение 3

**Классификация методов исследования  
коррозионных процессов  
по аппаратурному оформлению  
и оценок коррозионных эффектов**

Метод и исследуемая характеристика	Тип испытаний	Показатель коррозии
<b>Методы прямого исследования коррозионных процессов</b>		
Метод визуального наблюдения	Лабораторные, натурные и эксплуатационные испытания	Качественно сравнением фото, зарисовок, описаний процессов и текущего состояния объекта
Химические методы: капельный метод наложением влажной индикаторной бумаги проведением химического (спектрального, рентгенографического) анализа металла и продуктов коррозии после эксплуатации конструкции	Экспресс-методы идентификации металлов и продуктов коррозии Количественное определение химического состава продуктов коррозии на образцах элементов конструкции после лабораторных и эксплуатационных испытаний	Качественно по характеру реакции, изменению цвета и т. п. Показатель состава продуктов коррозии $K_x = f(C_T)$
Метод фиксации коррозионных центров: время появления первого коррозионного центра относительная площадь коррозионного поражения глубина коррозионного очага	Лабораторные, натурные, ограниченно эксплуатационные (для местной коррозии)	Показатель склонности к коррозии $K_c = f(\tau)$ Очаговый показатель коррозии $K_{\Pi} = f(n, S, \tau)$ Глубинный показатель, мм/год $K_{\Gamma} = f(l, \tau)$

Метод и исследуемая характеристика	Тип испытаний	Показатель коррозии
Гравиметрический метод:  потеря массы  увеличение массы	Лабораторные, натурные испытания образцов: возможно удаление продуктов коррозии малорастворимы и имеют достаточную адгезию	Показатель изменения массы металла, г/(м <sup>2</sup> ·ч)  $K_m^- = f(m, \tau)$  $K_m^+ = f(m, \tau)$
<b>Методы косвенного исследования коррозионных процессов</b>		
Объемный метод	Лабораторные испытания образцов: при водородной деполяризации (выделение водорода) при кислородной деполяризации (поглощение кислорода)	Объемный показатель коррозии, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> ·ч)  $K_o^+ = f(V_{H_2})$  $K_o^- = f(V_{O_2})$
Метод световых эффектов	Лабораторные, натурные, эксплуатационные испытания (для определения начальных стадий процессов коррозии)	Показатель изменения отражательной способности, %/год  $K_\gamma = f(\gamma)$
Метод фотостимулированной электронной эмиссии (ФЭЭ)	Лабораторные испытания начальных стадий атмосферной коррозии	Показатель коррозии по затуханию ФЭЭ
Механические методы	Лабораторные испытания образцов после проведения процессов коррозии в лабораторных, натурных и эксплуатационных условиях для структурной и других видов коррозии по изменению механических характеристик	$K_\Phi = f(\Phi, \tau)$ Механический показатель коррозии, % $K_\sigma = f(\sigma_\tau)$  Показатель изменения прочности $K_\delta = f(\delta_\tau)$  или относительного удлинения образца за время $\tau$

## Продолжение прил. 3

Метод и исследуемая характеристика	Тип испытаний	Показатель коррозии
Метод теплового эффекта	Лабораторные испытания в случае проведения энергетических коррозионных процессов	Тепловой показатель коррозии $K_Q = f(Q, \tau),$ Дж/(см <sup>2</sup> ·сут)
<p>Электрохимические методы:</p> <p>изменение электродных потенциалов</p> <p>анализ поляризационных кривых</p> <p>определение поляризационного сопротивления</p> <p>фиксация изменений характерных параметров среды, вызванных процессами коррозии</p>	Лабораторные методы при исследовании электрохимической коррозии	Показатель коррозии по электрохимическим характеристикам $K_{ЭХ} = f(E, r, \tau)$ <p>токовый показатель коррозии, мА/см<sup>2</sup></p> $K_J = f(J)$
<p>Электрические (контактные) методы:</p> <p>фиксация изменений омического сопротивления постоянного тока или тока низкой частоты при коррозии</p> <p>фиксация изменений сопротивления переменного тока средней и высокой частоты с использованием поверхностного эффекта при коррозии</p>	Лабораторные, натурные и эксплуатационные методы испытания образцов и элементов конструкций (особенно для атмосферной коррозии). Методы приемлемы для автоматического и дистанционного измерения параметров	Показатель коррозии по изменению электросопротивления, % $K_r = f(r, \tau)$

Метод и исследуемая характеристика	Тип испытаний	Показатель коррозии
<p>Электромагнитные методы, включающие: фиксацию изменений сопротивления металла магнитному потоку (изменений плотности магнитного потока) токовихревой метод измерение затухания СВЧ электромагнитного поля, распространяющегося вдоль корродирующей поверхности, либо под углом к ней</p>	<p>Лабораторные, натурные и эксплуатационные, отличающиеся возможностью бесконтактных измерений. Токовихревой метод может быть использован для измерения питтинговой и структурной коррозии. Методы приемлемы для автоматических измерений процессов коррозии</p>	<p>Показатель коррозии по изменению магнитного потока, %  <math>K_H = f(H_T)</math></p>
<p>Ультразвуковые методы:  по затуханию или рассеиванию поверхностных ультразвуковых волн путем сплошного прозвучивания металла  резонансный  ультразвуковая интроскопия</p>	<p>Лабораторные, натурные и эксплуатационные испытания коррозии металлов в жидких и газообразных средах</p>	<p>Показатель коррозии по изменению параметров ультразвуковых колебаний, %  <math>K_{уз} = f(\omega_T)</math></p>
<p>Радиоизотопные методы:  по убыванию интенсивности излучения образца в процессе коррозии по возрастанию интенсивности радиоактивных продуктов коррозии в воде по накоплению радиоактивного изотопа коррозионно-активного компонента среды на поверхности образца</p>	<p>Для определения весьма малых скоростей коррозии в течение длительного промежутка времени преимущественно в лабораторных условиях</p>	<p>Показатель коррозии по изменению радиоактивности среды, продуктов коррозии или поверхности металлов, %  <math>K_{\mu} = f(\mu, \tau)</math></p>

## Продолжение прил. 3

Метод и исследуемая характеристика	Тип испытаний	Показатель коррозии
<p>Оптические методы:</p> <p>металлографический</p> <p>рентгенографический</p> <p>электронографический</p> <p>инфракрасной спектроскопии</p>	<p>Особенно эффективны для некоторых видов коррозии (структурной, питтинга, ножевой и др.) как в лабораторных условиях, так и в эксплуатационных</p>	<p>Качественно, сравнением фото, шлифов, рентгенограмм и т. п.</p>
<p>Радиографические методы:</p> <p>по результатам просвечивания образца проникающим излучением</p>	<p>Лабораторные исследования коррозионных процессов — излучение структурных неоднородностей, в частности, определение глубин и размеров коррозионных язв, раковин и т. п.</p>	
<p>нейтронорадиографический метод</p>	<p>При исследовании процесса коррозионного износа (утонения труб)</p>	
<p>электронномикроскопическая автордиография</p>	<p>Исследование распределения водорода в сталях с помощью применения радиоактивного изотопа водорода—трития</p>	

Классификация и методы определения показателей коррозии

Вид коррозии	Показатель коррозии			
	Наименование	Обозначение	Единица измерения	Принцип определения
Поверхностная равномерная	Потеря массы на единицу площади поверхности	$P_m$	г/м <sup>2</sup>	Вычисление по потере массы и площади поверхности образца
	Уменьшение размеров	$L_r$	мм, мкм	Измерение или вычисление по потере массы
	Скорость потери массы	$V_{P_m}$	г/(м <sup>2</sup> ·ч), г/(м <sup>2</sup> ·сут)	Вычисление
	Скорость уменьшения размеров	$V_{L_r}$	мкм/ч, мкм/сут, мм/ч, мкм/год, мм/год	
Поверхностная неравномерная	Глубина проникновения: местная	$L_n$		Измерение или последовательное удаление слоев металла
	средняя максимальная экстремальная	$L_{n_{ср}}$ $L_{n_{max}}$ $L_{n_{экс}}$	мкм, мм	Вычисление

	Коэффициент неравномерности	$i$	—	
	Степень поражения поверхности	$X$	%	Измерение с помощью сетки квадратов
	Скорость проникновения	$V_{L_n}$	мкм/ч, мкм/сут мкм/год, мм/год	Вычисление
Структурная	Глубина проникновения	$L_n$	мкм, мм	Измерение
Межкристаллитная	Скорость проникновения	$V_{L_n}$	мкм/ч, мкм/сут мкм/год, мм/год	Вычисление
Избирательная	Степень поражения поверхности коррозией	$X$	%	Измерение с помощью сетки квадратов
Послойная	Относительная длина торцов расслоений	$L_{рас}$	%	Измерение
Коррозионное растрескивание	Критическое статическое напряжение	$\sigma_c$	Па	Механические испытания с приложением к образцам заданных статических напряжений
	Время до разрушения	$\tau_p$	ч, сут	

Вид коррозии	Показатель коррозии			
	Наименование	Обозначение	Единица измерения	Принцип определения
Коррозионная усталость	Критическое динамическое напряжение	$\sigma_d$	Па	Механические испытания с приложением к образцам заданных динамических напряжений
	Количество циклов до разрушения	$n$	—	
Все виды коррозии	Изменение внешнего вида	—	—	—
	Изменение механических свойств	$\Delta$	%	Определение соответствующих свойств металла до и после коррозионных испытаний
	Изменение переходного сопротивления	$\Delta_r$		
	Изменение тепловых свойств	$\Delta_t$		
	Изменение оптических свойств	$\Delta_{oc}$		
	Изменение электрической проводимости	$\Delta_p$		

### Методы определения показателей коррозии

**Определение показателей равномерной поверхностной коррозии.**  
Потеря массы на единицу площади поверхности ( $P_m$ )

$$P_m = \frac{m - m_1}{S} 10^4, \quad (1)$$

где  $m$  — масса образца до испытания;  $m_1$  — масса образца после испытания и удаления продуктов коррозии;  $S$  — площадь поверхности образца.

Образец до и после испытания взвешивают с погрешностью не более 0,010 г для образцов массой свыше 200 г.

Размеры образца измеряют с погрешностью не более 0,1 мм, а площадь поверхности вычисляют с точностью 0,1 см<sup>2</sup>.

Уменьшение размеров  $L_r$ , мкм, определяют прямым измерением уменьшения определенного размера образца или вычисляют по формуле (2) или по формуле (3), мм:

$$L_r = \frac{P_m}{\rho}; \quad (2)$$

$$L_r = \frac{P_m}{10^3 \rho}, \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность металла, г/см<sup>3</sup>.

Прямое измерение уменьшения размеров рекомендуют использовать при оценке результатов коррозионных испытаний больших образцов или образцов со сложной геометрической формой поверхности.

Допускается применять неразрушающие методы контроля.

При определении уменьшения размеров расчетным путем необходимо учитывать способ воздействия коррозионной среды — односторонний или двусторонний.

**Определение показателей неравномерной поверхностной коррозии.**  
Местную глубину проникновения коррозии  $L_n$  определяют следующими способами:

микроскопически на металлографическом шлифе при соразмерном увеличении;

последовательным механическим удалением слоев металла заданной толщины, например, по 0,01 мм и наблюдением за исчезновением отдельных коррозионных язв;

микроскопически путем измерения расстояния между краем и дном коррозионной язвы — в случаях, когда глубина коррозионных язв меньше, чем длина открытой поверхности, и уменьшение размеров вне области коррозионных язв незначительно;

измерением расстояния между краем и дном коррозионной язвы механическим индикатором с передвижным игольчатым контактом — в случаях, когда размеры коррозионных язв позволяют осуществлять свободное проникновение игольчатого контакта ко дну язвы и уменьшение размеров вне области коррозионных язв незначительно (2, гл. 1).

Среднюю глубину проникновения коррозии  $L_{n\text{ср}}$  определяют расчетным путем как среднее арифметическое значение результатов не менее двадцати измерений местной глубины проникновения коррозии.

Максимальную глубину проникновения коррозии  $L_{n\text{макс}}$  определяют по значениям результатов не менее двадцати измерений местной глубины проникновения коррозии. При невозможности проведения двадцати измерений допускается меньшее число измерений.

Вероятную экстремальную глубину проникновения коррозии  $L_{n\text{экс}}$  определяют расчетным путем с применением статистики экстремальных значений.

Коэффициент неравномерности коррозии  $i$ :

$$i = \frac{L_{n\text{макс}}}{L_n}. \quad (4)$$

Степень поражения поверхности коррозией  $X$  определяют по СТ СЭВ 1255—78 (метод В или С), учитывая место поверхности, пораженной ржавчиной, поверхность с проявлениями коррозии. Количество квадратов с проявлениями коррозии выражают в процентах от общего количества квадратов на всей площади поверхности образца.

**Определение показателей структурной коррозии.** Глубину проникновения межкристаллитной послышной коррозии и коррозионных трещин  $L_n$  определяют микроскопически на металлографическом шлифе при соразмерном увеличении.

Относительную длину торцов расслоений  $L_{\text{рас}}$  определяют путем измерения суммарной длины торцов расслоения и отнесения ее к периметру образца.

**Определение показателей коррозионного растрескивания.** Критическое статическое напряжение  $\sigma_{\text{ст}}$  определяют путем прикладывания к образцам в течение определенного времени заданных статических растягивающих напряжений.

Время до образования трещин или разрушения образца  $\tau$ , определяют путем приложения к образцам статического растягивающего напряжения при условиях, установленных в стандартах СЭВ на металл.

**Определение показателей коррозионной усталости.** Критическое динамическое напряжение  $\sigma_{\text{д}}$  определяют путем приложения к образцам заданных динамических напряжений определенного количества циклов.

Количество циклов до разрушения образца  $n$  определяют путем приложения к образцам динамического напряжения при условиях, установленных в стандартах СЭВ на металлы.

**Определение общих показателей коррозии.** Определение качества поверхности образца проводят визуально по СТ СЭВ 2005—79. Для оценки рекомендуется применять ряд сравнительных эталонов.

Изменения механических свойств металлов определяют по методам, установленным стандартами СЭВ для определения соответствующих механических свойств испытуемого металла. При этом значение механической характеристики металла, не подверженного коррозионному испытанию, отвечает 100 %. Механические свойства при растяжении определяют по СТ СЭВ 471—77.

Изменения электрической проводимости, переходного сопротивления, тепловых и оптических свойств и других физических характеристик определяют по методам, установленным в стандартах СЭВ на металлы. Изменения данных свойств выражают в процентах, при этом значение свойств металла до коррозионного испытания отвечает 100 %.

**Метод определения зависимости показателей коррозии от времени и скорости коррозии.** Зависимость показателей коррозии от времени выражают отношением регрессии, вычисленным не менее чем по четырем значениям показателя, определенным в требуемые сроки.

Точность отношения регрессии выражают доверительными границами вероятности согласно СТ СЭВ 544—77. Рекомендуется выбирать доверительную вероятность 0,90.

Показатели скорости коррозии определяют путем вычисления первой производной монотонной части отношения регрессии. Для каждого значения скорости приводят время, для которого производная отношения регрессии была вычислена.

Экстраполяция отношения регрессии зависимости показателей коррозии от времени для оценки долгосрочного протекания коррозии допускается только в случаях эксплуатационных испытаний в природных условиях и лабораторных моделирующих испытаний, если из данных о кинетике коррозии очевидно, что отношение регрессии в этом промежутке времени не меняется.

В протоколе оценки результатов коррозионного испытания должны быть указаны следующие данные:

спецификация оцениваемых показателей коррозии, а в случае приемочных испытаний значения их предельных отклонений;

описание и точность использованных методов измерения показателей коррозии;

число измерений (при определении показателей неравномерной по поверхностной коррозии);

сводка результатов измерений и их обработка;

технические заключения по результатам оценки.

Шкала коррозионной стойкости металлов и покрытий

Группа стойкости	Балл	Потеря блеска <sup>1</sup> %	Изменение цвета <sup>2</sup>	Бронзировка <sup>2</sup>	Белесоватость <sup>2</sup>	Грязеудержание <sup>2</sup>	Точки и пятна коррозии	
							площадь, %	глубина, мм/год
Совершенно стойкие (0)	0	0	Отсутствие					
Стойкие (I)	1	До 5	Незначительные				Менее 0,5	Менее 0,001
	2	До 10					Более 0,1 до 1,0	Более 0,001 до 0,005
Удовлетворительно стойкие (II)	3	До 20	Значительные				Более 1,0 до 2	Более 0,005 до 0,01
	4	До 50	Значительное	Пятна местами	Значительное	Более 2 до 5	Более 0,001 до 0,05	

Группа стойкости	Балл	Потеря блеска <sup>1</sup> , %	Изменение цвета <sup>2</sup>	Бронзировка <sup>2</sup>	Белесоватость <sup>2</sup>	Грязеудержание <sup>2</sup>	Точки и пятна коррозии <sup>3</sup>	
							площадь, %	глубина, мм/год
Пониженно стойкие (III)	5	Более 50	Сильные			Более 5 до 10	Более 0,05 до 0,1	
	6		Сильное	Пятна по всей поверхности	Сильное			Более 10 до 20
Нестойкие (IV)	7	Не учитывается				Более 20 до 50	Более 0,5 до 1	
	8							Более 50
Совершенно нестойкие (V)	9	Не учитывается				Более 5 до 10		
	10						Более 10	

Группа стойкости	Сплошная коррозия <sup>1</sup> , %	Вздутия, отслаивание <sup>4</sup> , %	Очаги коррозии металла основы <sup>4</sup> , %	Меление <sup>3</sup>	Выветривание <sup>2</sup>	Растрескивание <sup>2</sup>	Скорость уменьшения размеров мм/год, $V_{Lr}$
Совершенно стойкие (0)	Отсутствие						
Стойкие (I)	Отсутствие						До 0,00015
							Более 0,00015 до 0,0005
Удовлетворительно стойкие (II)	Отсутствие			Незначительное	Отсутствие	Трещины или поверхностная сетка, видимые при $\times 12$	Более 0,0005 до 0,0015
							Более 0,0015 до 0,003
Пониженно стойкие (III)	Менее 5	Менее 2	Отсутствие	Значительное	Верхнего слоя до 5 % поверхности	Трещины или сетка, видимые невооруженным глазом, до 5 % поверхности	Более 0,003 до 0,01
	Более 5 до 10	Более 2 до 5					Более 0,01 до 0,02

Группа стойкости	Сплошная коррозия <sup>3</sup> , %	Вздутия, отслаивание <sup>4</sup> %	Очаги коррозии металла основы <sup>4</sup> , %	Меление <sup>2</sup>	Выветривание <sup>2</sup>	Растрескивание <sup>2</sup>	Скорость уменьшения размеров мм/год, $V_{Lr}$
Нестойкие (IV)	Более 10 до 20	Более 5 до 10	Менее 5	Сильное	До просветчивания грунта или основы, 10 % поверхности	Сетка трещин до 50 %, глубокие трещины до 5 % поверхности	Более 0,02 до 0,1
	Более 20 до 50	Более 10 до 20	Более 5 до 10				Более 0,1 до 0,5
Совершенно нестойкие (V)	Более 50	Более 20 до 50	Более 10 до 20	Не учитывается	То же, более 10 %	Сетка трещин более 50 % и глубокие трещины более 5 %	Более 0,5 до 1,0
	Не учитывается	Более 50	Более 20				Более 1,0
<p>Примечания: <sup>1</sup> Для оценки металлов и покрытий с низким параметром шероховатости поверхности.</p> <p><sup>2</sup> Только для оценки ЛКП.</p> <p><sup>3</sup> Для оценки металлов и металлических покрытий.</p> <p><sup>4</sup> Для оценки всех защитных покрытий.</p>							

## Приложение 6

### Некоторые особенности нанесения электрохимических покрытий

#### 6.1. О равномерности электрохимических металлопокрытий

Слой металла, наносимый на поверхность деталей катодным восстановлением для обеспечения коррозионной стойкости поверхности или одновременно декоративной отделки, может заметно влиять на точность выполнения размеров деталей, а также на другие показатели качества поверхности. Поэтому конструктор, выбирая покрытие по ГОСТ 9.303—86 и назначая допуск на размеры деталей по ГОСТ 25349—82, должен учитывать материал и эксплуатационные особенности детали, назначение покрытия, его свойства, а также технологическую точность операции электрохимической обработки. Последняя, в свою очередь, зависит от параметров процесса, влияющих на распределение металла на макро- и микрорельефе покрываемой поверхности. При выборе допуска на изготовление деталей с электрохимическими покрытиями необходимо обеспечить сохранение эксплуатационных показателей изделий в течение заданного времени в допустимых пределах, необходимую защитную способность в процессе хранения и эксплуатации, а также экономичность выполнения операции нанесения покрытия (расход материалов, электроэнергии, трудоемкость).

В соответствии с законом Фарадея толщина покрытия  $h$  на рабочей поверхности детали зависит от плотности тока  $i$  и продолжительности процесса  $t$ :

$$h = iqA (i) t/\gamma, \quad (1)$$

где  $q$  и  $\gamma$  — электрохимический эквивалент и плотность осаждаемого металла;  $A(i)$  — выход по току. Распределение толщины покрытия на поверхности деталей и на деталях одновременно обрабатываемых в ванне зависит от распределения тока, определение которого представляет собой сложную задачу. Научную основу ее решения составляет теория электрических полей в электролитах [6, 8].

Инженерные методы решения задачи должны учитывать влияние на распределение плотности тока конфигурации обрабатываемых деталей, характеристик используемых приспособлений (подвесок, барабанов, колоколов, сеток-качалок и других устройств) и всю совокупность факторов, действующих на процесс. Для удобства их делят на группы: электрохимические (поляризационная характеристика, удельная электропроводность, зависимость выхода по току от плотности тока, а также зависимости пористости, компактности, шероховатости, степени поглощения водорода и других свойств от плотности тока и др.), геометрические (размеры деталей, характеристика технологических спутников — подвески, барабана или колокола), режимные (температура, ток, состав электролита) и др.

Допуск на толщину электрохимических покрытий назначают по ГОСТ 9.073—77. Минимальное значение толщины покрытия на рабочей поверхности изделия (детали) указывают на чертеже в условном обозначении, наносимом по ГОСТ 2.310—68 (СТ СЭВ 367—76).

Толщина покрытия на нерабочих поверхностях деталей может отличаться от регламентированной ГОСТ 9.073—77 и определяется конфи-

гурацией детали, а также комплексом технологических факторов. Нормирование таких отклонений произведено в ГОСТ 9.301—86

Микрогеометрия поверхности с электрохимическим покрытием определяется распределением тока на микрорельефе и микрогеометрией исходной поверхности детали перед нанесением покрытия (шероховатость и волнистость, являющиеся случайным отклонением поверхности от идеальной, которое формируется при обработке детали, а также полностью регулярный микрорельеф (ПРМР) или частично регулярный микрорельеф (ЧРМР), наносимые на поверхность специальными способами), а также комплексом технологических факторов, влияющих на формирование осадка; толщины и определения основных понятий, и нормирование значений параметров шероховатости установлены ГОСТ 25142—82 (СТ СЭВ 1156—78) и ГОСТ 2789—73 (СТ СЭВ 638—77). Термины, определения и параметры волнистости установлены рекомендациями СЭВ РС 3951—73. Параметры и характеристики ПРМР и ЧРМР, а также термины и определения приведены в ГОСТ 24773—81.

Для нормирования шероховатости деталей с электрохимическими покрытиями по ГОСТ 2789—73 используют шесть параметров: три высотных ( $Ra$ ,  $Rz$ ,  $R \max$ ), два шаговых ( $Sm$ ,  $S$ ) и параметр относительной опорной длины профиля ( $t_p$ ). Здесь  $Ra$  — среднее арифметическое отклонение профиля,  $Rz$  — высота неровностей профиля по десяти точкам,  $R \max$  — наибольшая высота неровностей профиля,  $Sm$  — средний шаг неровностей профиля,  $S$  — средний шаг местных выступов профиля — параметры, определяемые по ГОСТ 25142—82 (СТ СЭВ 1156—78) на основе анализа геометрических параметров профиля шероховатой поверхности (рис. П6.1).

Используя приведенные определения параметров микропрофиля шероховатой поверхности, получим выражения для высотных параметров:

$$Ra = 1/n \sum_{i=1}^n |y_i|; \quad Rz = 1/5 \left( \sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vmi}| \right); \quad (2)$$

для шаговых параметров:

$$S = 1/n \sum_{i=1}^n S_i; \quad Sm = 1/n \sum_{i=1}^n S_{mi} \quad (3)$$

и для относительной опорной длины профиля на заданном уровне сечения  $\rho$ :

$$t_p = \eta_p/l, \quad \text{где } \eta_p = \sum_{i=1}^n b_i. \quad (4)$$

В конструкторских документах при установлении требований к качеству покрытий чаще всего применяют обозначение параметра шероховатости, соответствующее наиболее грубой допускаемой шероховатости, т. е. наибольшему значению для  $Ra$ ,  $Rz$ ,  $R \max$ ,  $Sm$ ,  $S$  и наименьшему значению параметра  $t_p$ , в случае необходимости указывают наибольшее и наименьшее значения параметров. Обозначение шероховатости поверхности электрохимических покрытий на чертежах произ-

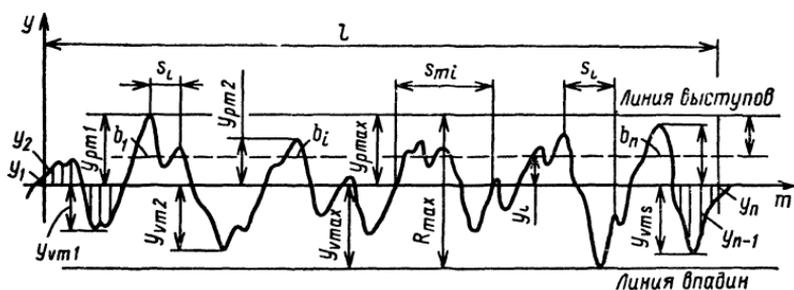


Рис. П6.1. Профиль шероховатости, его характеристики и параметры по ГОСТ 2789—73:

$l$  — базовая длина, измеренная вдоль средней линии профиля  $m$ , проведенной так, чтобы среднее квадратическое отклонение профиля  $y$  от нее было минимально,  $p$  — уровень сечения профиля, представляющий собой расстояние между линией выступов профиля и линией, пересекающей профиль эквидистантно линии выступов профиля, выраженное в процентах от  $R_{max}$

$b_i$  — длина отрезка, отсекаемого на заданном уровне  $p$  в материале профиля;  $S_i$  — шаг местных выступов профиля, представляющий собой отрезок средней линии между проекциями на нее наивысших точек соседних местных выступов профиля,  $S_{mi}$  — шаг неровностей профиля, являющийся отрезком средней линии профиля, содержащий неровность профиля;  $y_{pm1}$  — высота наибольшего выступа профиля;  $y_{vm2}$  — глубина наибольшей впадины профиля

вводят по ГОСТ 2.309—73 (СТ СЭВ 1632—79) При этом допускается указывать одновременно шероховатость поверхности детали до нанесения покрытия и шероховатость покрытия (рис. П6-2) В других случаях указывается только шероховатость детали с покрытием. При этом в технических требованиях чертежа указывается: «Шероховатость поверхности после покрытия» Волнистость поверхности покрытия также указывается на чертеже знаком с надписью и числовым значением.

Для характеристики технологической точности электрохимических процессов металлопокрытий используют параметры эмпирических распределений, которые обычно соответствуют нормальному или логарифмическому.

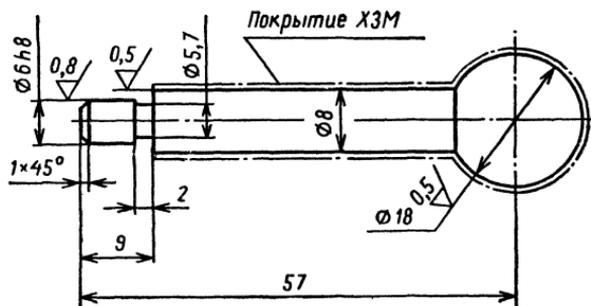
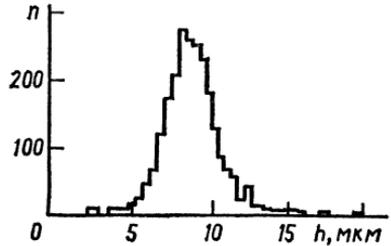


Рис. П6.2. Пример обозначения шероховатости на деталях с электрохимическими покрытиями

Рис. П6.3. Распределение толщин на деталях из цинкового покрытия, покрываемых на подвеске



рифмически нормальному как при использовании подвесочных приспособлений, так и при использовании барабанов и устройств вибрационного типа (рис. П6-3, П6-4).

В первом случае среднее значение толщины покрытия и дисперсия

$$h_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_i; \sigma_h \approx \sqrt{\frac{1}{h-1} \left( \sum_{i=1}^n (h_{cp} - h_i)^2 \right)} \quad (5)$$

связаны законом распределения:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{(h_{cp} - h)^2}{2\sigma^2} \right), \quad (6)$$

где  $h_i$  — толщина покрытия на рабочей поверхности  $i$ -й детали, покрываемой в одинаковых условиях (на одном технологическом оборудовании при применении одной и той же оснастки).

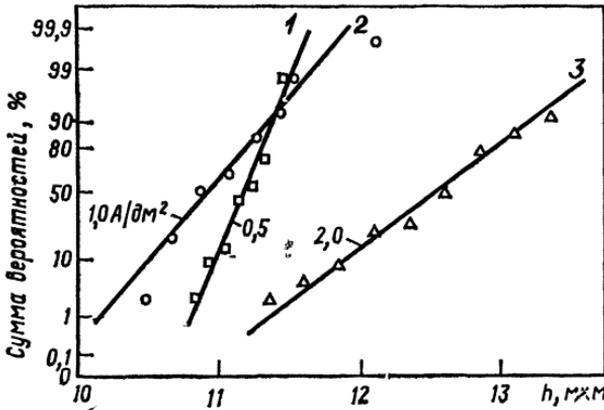


Рис. П6.4. Распределение толщины никелевого покрытия на стальных шариках в стандартном электролите никелирования. Степень заполнения барабана 37,5%, плотность тока: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,0 А/дм<sup>2</sup>

Для покрытий, получаемых с использованием вращающихся барабанов, получено эмпирическое соотношение для дисперсии толщины покрытия в зависимости от продолжительности процесса:

$$\sigma = k_6 h_{\text{ср}} t^{-0,5}, \quad (7)$$

где  $k_6$  — коэффициент распределения, определяемый свойствами электролита и другими технологическими факторами.

Параметры эмпирического распределения толщины покрытия можно применять для статистического контроля технологического процесса по ГОСТ 16949—71, а также оценки зависимых от толщины показателей качества покрытий, например, их защитной способности [1].

Из практики известно, что параметры микропрофиля покрытия определяются формой и масштабом исходного микропрофиля и средней толщины покрытия, причем изменения стандартных параметров (эволюция микропрофиля) могут соответствовать как огрублению, так и выравниванию шероховатостей поверхности детали в результате нанесения покрытия.

Параметры нерегулярного микропрофиля покрытия ( $Ra$ ) и основы  $Ra$  связаны соотношением

$$\ln \frac{Ra}{Ra_0} = k_в h_{\text{ср}}; \quad (8)$$

здесь  $h_{\text{ср}}$  — среднее значение толщины покрытия, а  $k_в$  — коэффициент выравнивания, определяемый свойствами электролита и другими технологическими факторами

Связь между параметрами эмпирических распределений толщины покрытия  $\sigma$ ,  $k_6$ ,  $k_в$  с технологическими факторами сложна и установлена только для отдельных частных случаев. Поэтому подбор электролитов и условий осаждения при проектировании технологических процессов и управлении ими в производстве осуществляют на основе косвенных характеристик (показателей, критериев) процессов, находящихся в тесной связи с перечисленными параметрами распределений. Эти характеристики называют рассеивающей (или, соответственно, микрорассеивающей — выравнивающей) способностью электролитов. Экспериментальное определение характеристик рассеивающей способности в большинстве случаев менее трудоемко, чем нахождение значений  $\sigma$ ,  $k_6$  или  $k_в$ , но они чаще всего могут быть использованы только для сравнения альтернативных вариантов и выбора лучшего по показателю равномерности покрытия с большой вероятностью.

**Показатели рассеивающей способности электролитов.** Величина  $\alpha = dE/di$ , найденная для катодной поляризационной кривой, где  $E$  — потенциал, а  $i$  — плотность тока в рабочем диапазоне, отнесенная к удельному электросопротивлению раствора  $\rho$ , образует поляризационный показатель рассеивающей способности электролита

$$R_i = \alpha/\rho. \quad (9)$$

Значения  $R_i$  получают прямыми измерениями в специальных электрохимических ячейках [6] по калибровочной кривой или рассчитывают на основе поляризационных и кондуктометрических измерений (см. ниже). В обоих случаях величина  $R_i$  оказывается зависимой от

геометрических условий в моделирующей ячейке. При этом фигурирует понятие средняя интегральная поляризуемость.

$$\alpha_{\Pi} = (t_{\max} - t_{\min})^{-1} \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} \alpha(t) dt = (E_{\max} - E_{\min}) / (t_{\max} - t_{\min}), \quad (10)$$

где  $E_{\max}$  и  $E_{\min}$  — значения потенциала в точках поверхности, поляризованных токами  $i_{\max}$  и  $i_{\min}$

При характеристике рассеивающей способности электролитов для покрытия сложнопрофилированных деталей применяют интегральные показатели РСТ и РСМ [10].

$$PCT_1 = \frac{\int_0^1 f_2(i_x/t_{\max}) di_x - \int_0^1 f_1(i_x/t_{\max}) di_x}{1 - \int_0^1 f_1(i_x/t_{\max}) di_x}; \quad (11)$$

$$PCM_1 = \frac{\int_0^1 f_2(h_x/h_{\max}) di_x - \int_0^1 f_1(i_x/t_{\max}) di_x}{1 - \int_0^1 f_1(i_x/t_{\max}) di_x}, \quad (12)$$

отвечающие распределению тока (РСТ и металла (PCM) на покрываемой поверхности на индикаторном электроде в измерительной ячейке. В (11) и (12)  $f_1(i_x/t_{\max})$  — первичное распределение тока,  $f_2(i_x/t_{\max})$  и  $f_2(h_x/h_{\max})$  — вторичное распределение тока или металла.

В практике наиболее часто для оценки рассеивающей способности электролитов применяют ячейки с плоскопараллельными, угловыми, взаимно перпендикулярными электродами, а также щелевую ячейку.

При использовании ячеек с плоскопараллельными электродами показатели рассеивающей способности по току определяют с использованием отношения токов, %, на индикаторных электродах в первичном и вторичном полях по формулам:

$$PCT_2 = \frac{P - M}{P} 100; \quad (13)$$

$$PCT_3 = \frac{P - M}{P - 1} 100; \quad (14)$$

$$PCT_4 = \frac{P - M}{P + M - 2} 100; \quad (15)$$

$$PCT_5 = \frac{P-1}{M-1} 100; \quad (16)$$

$$PCT_6 = \frac{P}{P+M-1} 100; \quad (17)$$

$$PCT_7 = \left[ \frac{P}{P+M-1} \right]^M 100, \quad (18)$$

где  $P$  — отношение токов на индикаторных электродах в первичном поле,  $M$  — отношение токов во вторичном поле. Если в качестве  $M$  выбрать отношение толщины покрытия на индикаторных электродах при проведении операции осаждения, то получаются показатели рассеивающей способности по металлу  $PCM_2 \dots PCM_7$  по формулам (13) ... (18) соответственно.

Номограммы зависимости показателей рассеивающей способности  $PC_2 \dots PC_7$  от  $M$  при различных значениях  $P$  представлены на рис. Пб.5 ... Пб.10. С помощью этих номограмм можно определять значения соответствующих показателей, имея значения  $P$  и  $M$ , причем как в виде отношения токов во вторичном поле, так и в виде отношения толщин покрытия на электродах измерительной ячейки. Разработана сводка экспериментальных значений  $PCT_7$  и  $PCM_7$  [10].

Определение значений показателей рассеивающей способности по приведенным формулам предполагает проведение опытов для экспериментального установления величины  $M$ . Продолжительность опытов определяется требованиями к точности получаемых результатов; систематические методические ошибки при этом неизбежны при применении любых измерительных ячеек. Такой подход мало пригоден для оперативного определения рассеивающей способности электролитов в ходе нормального функционирования ванн автоматических линий, так как связан с немалыми затратами времени и средств. Более перспективным в этом смысле представляется определение  $PCT$  и  $PCM$  расчетным путем, на основе электрохимических характеристик электролита, а также известных геометрических условий в ячейке для определения рассеивающей способности, моделирующей геометрические условия при покрытии деталей выбранного типа. В качестве исходных электрохимических характеристик электролита используют катодную поляризационную кривую и удельное сопротивление, которые могут быть получены на стадиях подготовки производства, т. е. заблаговременно. Кроме того, для определения рассеивающей способности по металлу необходимо получить зависимость выхода по току от плотности тока. Такая экспериментальная информация, как правило, является паспортной, она бывает получена при исследовании технологических характеристик электролита и используется не только для определения рассеивающей способности.

Применение алгоритмического подхода к определению рассеивающей способности позволяет осуществлять текущий оперативный контроль в ходе проведения процесса, а значит, дает возможность активно вмешиваться в процесс нанесения покрытия. Такой подход актуален в свете разработки автоматизированных систем управления качеством защитных покрытий, особенно в гибких автоматизированных производствах. Примеры применения алгоритмического подхода относятся

Рис. П6.5. Номограмма для определения  $PCT_2$  и  $PCM_2$

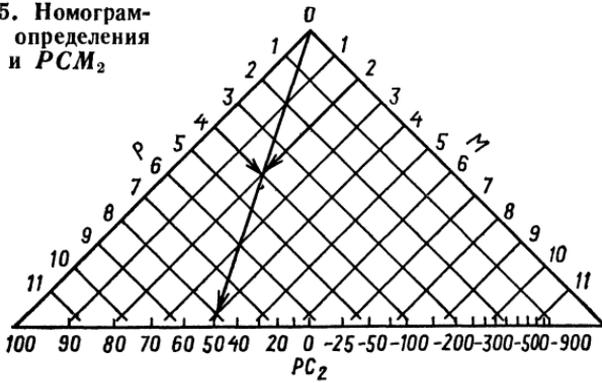


Рис. П6.6. Номограмма для определения  $PCT_3$  и  $PCM_3$

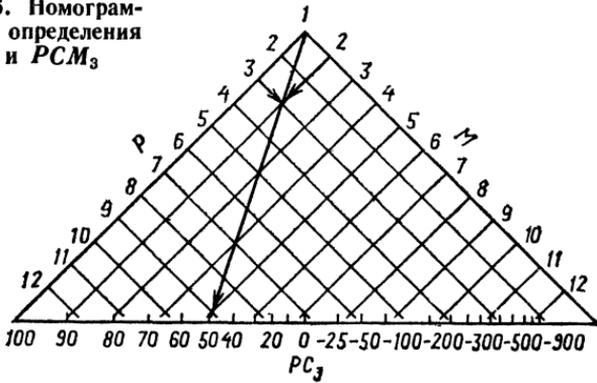
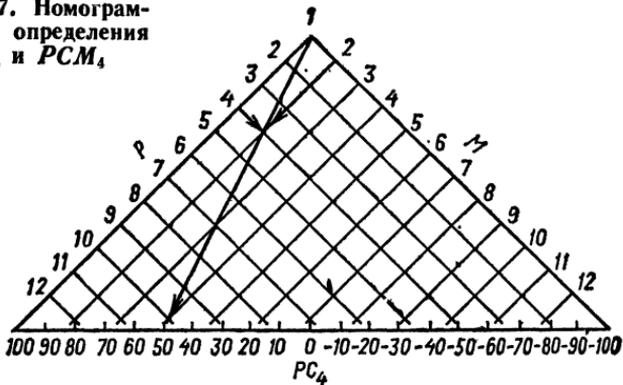


Рис. П6.7. Номограмма для определения  $PCT_4$  и  $PCM_4$



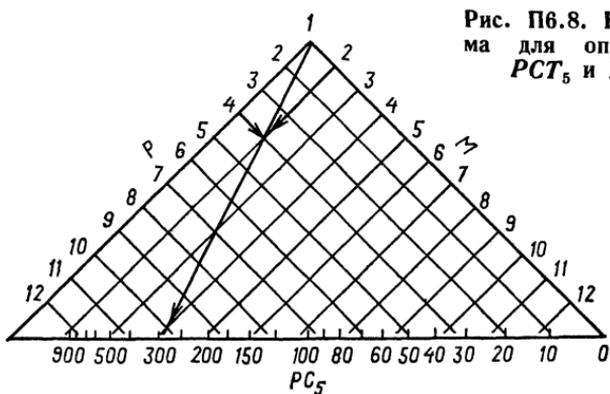


Рис. П6.8. Номограмма для определения  $PC_5$  и  $PSM_5$

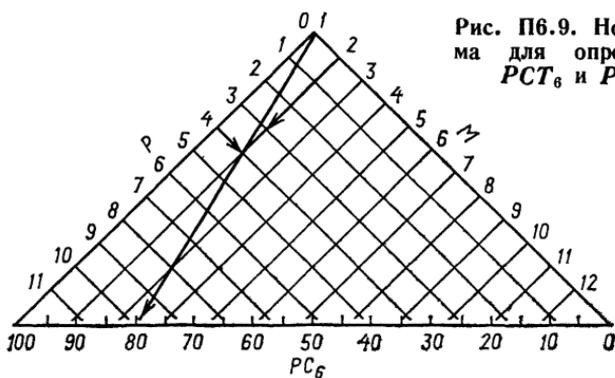


Рис. П6.9. Номограмма для определения  $PC_6$  и  $PSM_6$

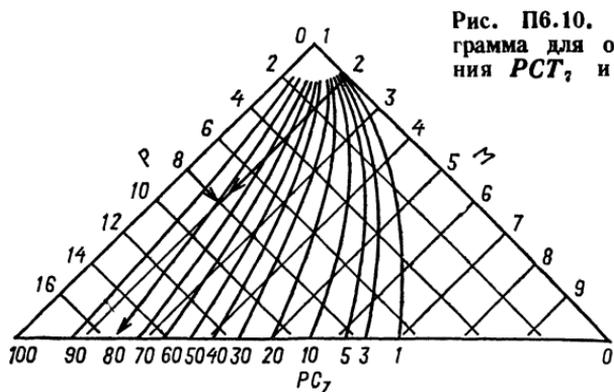
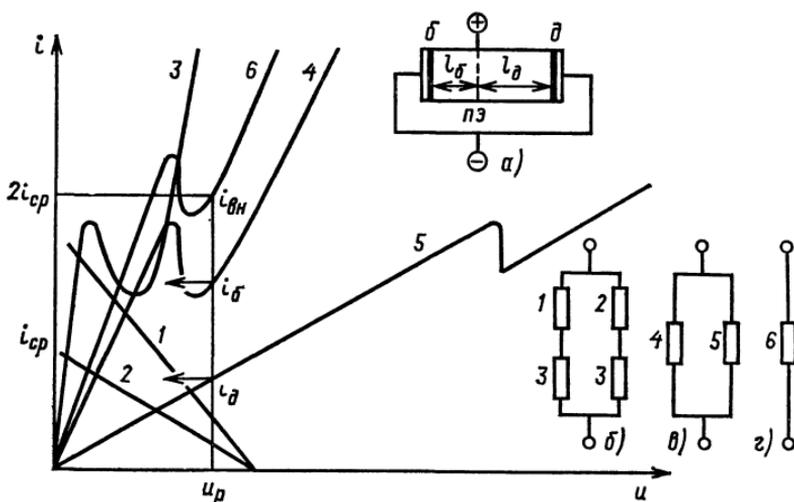


Рис. П6.10. Номограмма для определения  $PC_7$  и  $PSM_7$



**Рис. П6.11. Схемы для расчета показателя рассеивающей способности электролита:**

*a* — схема ячейки, *б* — эквивалентная схема и *в, г* — схемы расчета характеристик ячейки

к ячейкам двух типов с плоскопараллельными индикаторными электродами (пример 1) и щелевой (пример 2)

**Пример 1.** Метод расчета распределения тока на индикаторных электродах ячейки с разноудаленными плоскопараллельными электродами основан на том, что конструкция ячейки позволяет получить простой электрический аналог ее в виде последовательно параллельного соединения линейных и нелинейных сопротивлений, благодаря чему задача сводится к задаче расчета цепей с нелинейными элементами. Основные этапы расчета иллюстрирует рис П6 11, на котором показаны схемы ячейки (*a*), эквивалентные электрические схемы (*б, в, г*). Характеристики 1 и 2 на графике соответствуют сопротивлениям раствора в межэлектродных промежутках «противоэлектрод (ПЭ) — ближний электрод (б)» и «противоэлектрод — дальний электрод» (д) 3 — поляризационная кривая. Цифры при обозначении характеристик на графике совпадают с обозначениями соответствующих элементов на эквивалентных электрических схемах. Для расчета показателей рассеивающей способности необходимо определить токи на ближнем ( $i_б$ ) и дальнем ( $i_д$ ) электродах при определенном заданном значении средней плотности тока ( $i_{cp}$ ). Значения рабочего напряжения определяется на характеристике 6 по значению внешнего тока  $i_{вн} = 2i_{cp}$  а соответствующие ему значения  $i_б$  и  $i_д$  на характеристиках 4 и 5. Отношение токов на ближнем и дальнем электродах  $M = i_б/i_д$  служит для расчета показателей РСТ<sub>2</sub> . РСТ<sub>7</sub> по формулам (13) 18)

Если имеется зависимость выхода по току от плотности тока то с помощью значения  $i_б$  и  $i_д$  можно определить толщину покрытия на индикаторных электродах  $h_б$  и  $h_д$  и значения РСМ РСМ<sub>8</sub>. Кроме того, на характеристике 3 по известным значениям  $i_б$  и  $i_д$  определяются зна-

чения напряжений на ближнем ( $U_6$ ) и дальнем электродах ( $U_д$ ) и значение показателя  $R_t$  по формуле (9). Поскольку экспериментальная информация как правило, бывает представлена в виде таблиц или графиков, то для ее обработки можно воспользоваться либо аппроксимацией определенными зависимостями, либо интерполяцией для вычисления промежуточных значений. Алгоритм расчета показателей рассеивающей способности в ячейке с разноудаленными плоскопараллельными электродами имеет следующий вид:

1 Ввод исходной информации поляризационной кривой (характеристика 3 на рис. Пб.11), удельной электропроводности электролита, зависимости выхода по току от плотности тока. Графическая информация может быть представлена либо таблично, либо в виде аппроксимирующих зависимостей.

2 Задание значений первичного распределения тока  $P$  и плотности тока  $i_{cp}$ .

3 Получение характеристик 4 и 5 на рис. Пб.11 сложением абсцисс характеристики 3 с прямыми линиями 1 и 2 соответственно.

4 Получение характеристики 8 сложением ординат характеристик 4 и 5.

5 Вычисление значений  $i_6$  и  $i_д$  с помощью  $i_{cp}$  и 2 характеристик 6, 4 и 5.

6 Вычисление значений  $U_6$  и  $U_д$  с помощью  $i_6$ ,  $i_д$  и характеристики 3.

7 Вычисление значения поляризационного показателя рассеивающей способности электролита по формуле  $R_t = (U_6 - U_д)/\rho (i_6 - i_д)$ .

8 Вычисление отношения токов на индикаторных электродах по формуле  $M = i_6/i_д$ , либо отношения изменения масс индикаторных электродов  $M = h_6/h_д$ . Значения  $h_6$  и  $h_д$  определяются по зависимости выхода по току от плотности тока с помощью  $i_6$  и  $i_д$  соответственно.

9 Расчет интересующего показателя рассеивающей способности  $PST_2$ ,  $PST_7$  либо  $PCM_2 \dots PCM_7$  с помощью  $P$  и  $M$ .

10 При необходимости повтор вычислений при других значениях  $P$  и  $i_{cp}$ .

**Пример 2.** Метод расчета распределения тока на индикаторном электроде щелевой ячейки основан на том, что благодаря особенностям геометрии такой ячейки оказалось возможным получить аналитические выражения [13] для первичного распределения тока на катоде

$$f_1 = \frac{i_x}{i_{cp}} = \frac{i_0}{h} \left\{ \sum_{n=-k}^k \frac{1}{\operatorname{ch} \left[ \frac{\pi l_0}{h} \left( n - \frac{x}{2} \right) \right]} + \right. \\ \left. + 4 \operatorname{ch} \left( \frac{\pi i_0 x}{h} \right) \frac{\exp \left( -\frac{\pi l_0 k}{h} \right)}{\exp \left( \frac{\pi l_0}{h} \right) - 1} \right\} \quad (19)$$

и для вторичного распределения тока при линейных граничных условиях

$$f_2 = \frac{t_x}{t_{cp}} = 1 + \sum_{h=1}^{\infty} f_n \frac{\operatorname{cth} \left( \frac{\pi h n}{l_0} \right) \cos (\pi x h)}{h \pi \varepsilon_0 + \operatorname{cth} \left( \frac{\pi h n}{l_0} \right)}, \quad (20)$$

где  $l_0$  — длина катода  $h$  — расстояние от катода до щели;  $x$  — расстояние от конца катода, примыкающего к щели ( $x$  — от 0 до  $l_0$ ),  $f_n$  — коэффициенты Фурье функции  $f_1$ , которые находят по формуле:

$$f_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_1(x) \cos nx \, dx. \quad (21)$$

В практических расчетах по формуле (19) можно ограничиться тремя членами суммы, т. е.  $k = 1$ , а по формуле (20) достаточно использовать 5 членов ряда, т. е.  $n_{\max} = 5$ . Щелевая ячейка удобна тем, что, меняя отношение  $l_0/h$ , можно получать различные значения отношений максимальных и минимальных плотностей тока  $t_{\max}/t_{\min}$  в первичном поле, что соответствует нанесением покрытий на детали различной профильности. Например, для геометрических условий, характеризуемых отношением предельных токов в первичном поле  $t_{\max}/t_{\min}$ , приведенными ниже, можно поставить в соответствие ячейку с определенным отношением  $l_0/h$ :

$t_{\max}/t_{\min}$	2	5	10	20
$l_0/h$	1,3	1,9	2,35	2,8

Неравномерность вторичного распределения тока характеризуется величиной критерия электрохимического подобия:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{l_0} R_t, \quad (22)$$

причем неравномерность уменьшения с ростом значения  $\mathcal{E}$ . Для нелинейных граничных условий значение критерия электрохимического подобия можно определить на основе значения средней интегральной поляризуемости  $\alpha$ , определяемой формулой (4) по значениям плотности тока и потенциала на поляризационной кривой. Полученное значение критерия электрохимического подобия может быть использовано для вычисления интегральных показателей рассеивающей способности электролитов по току с помощью выражения (6) или по металлу — по выражению (12). В последнем случае необходимо иметь экспериментальную зависимость выхода по току от плотности тока. Вычисление определенных интегралов в формулах (11) или (12) можно осуществить любым известным численным методом.

Алгоритм расчета поляризационного и интегрального показателей рассеивающей способности электролита в щелевой ячейке при известной поляризационной кривой будет иметь вид:

1. Ввод исходной информации, а именно поляризационной кривой, удельной электропроводности электролита, зависимости выхода по току от плотности тока.

2. Задание значений  $l_0$ ,  $h$  и  $i_{ср}$ .

3. Расчет коэффициентов Фурье по формуле (21).

4. Расчет первого приближения для средней поляризуемости по формуле

$$\alpha_{ср} = (E_{j+1} - E_j) / (i_{j+1} - i_j),$$

где  $E_{j+1}$ ,  $E_j$ ,  $i_{j+1}$ ,  $i_j$  — значения потенциалов и плотностей тока соответственно на участке поляризационной кривой, внутри которого находится  $i_{ср}$

5. Расчет критерия электрохимического подобия по формулам (9) и (22).

6. Расчет максимальной (при  $x = 0$ )  $i_{\max}$  и минимальной (при  $x = l_0$ )  $i_{\min}$  плотности тока по формуле (20).

7. Определение на поляризационной кривой соответствующих значений  $E_{\max}$  и  $E_{\min}$ .

8. Расчет нового приближения для средней поляризуемости по формуле (10).

9. Расчет разности между  $\alpha_{п}$  и  $\alpha_{ср}$  по абсолютной величине

$$\delta = |\alpha_{п} - \alpha_{ср}|.$$

10. Сравнение  $\delta$  с заданной точностью  $\epsilon$ . Если  $\delta > \epsilon$ , то  $\alpha_{ср} \approx \alpha_{п}$  и повтор вычислений по п. 5. Если  $\delta \leq \epsilon$ , то — печать результатов, т. е. значений  $R_i$  и  $\Sigma$ .

11. Расчет интегрального показателя рассеивающей способности электролита по току РСТ<sub>1</sub> по выражению (11).

12. Расчет интегрального показателя по металлу РСМ<sub>1</sub> с учетом зависимости выхода по току от плотности тока по формуле (12).

13. При необходимости повтор вычислений при других значениях  $i_{ср}$ ,  $P_0$ ,  $h$ .

Алгоритмический подход позволяет использовать показатель рассеивающей способности для решения задач управления нормально функционирующим электрохимическим процессом нанесения покрытия. Расчет показателя может производиться с частотой, зависящей от продолжительности процедуры поляризационных измерений, которая может быть ускорена при применении автоматизированных установок. Алгоритмический подход перспективен при использовании для управления электрохимическими процессами в многономенклатурном гибком автоматизированном производстве.

**Показатели микроосеивающей (выравнивающей) способности электролитов [5].** Экспериментальное определение показателей микроосеивания (выравнивания) проводят прямым или косвенными методами. В первом случае изучают распределение металла на микроизборожденной поверхности, во втором — поляризационные характеристики электродов при изменяющейся скорости массопереноса к поверхности электрода (вращающийся дисковый электрод). При измерениях на

пологом синусоидальном микропрофиле выравнивающую способность электролита оценивают при выбранном режиме электролиза с помощью показателя  $\rho$ :

$$\rho = - \frac{a}{2\pi h_{\text{ср}}} \ln \frac{H}{H_0}, \quad (23)$$

где  $a$  — шаг микропрофиля;  $H$  и  $H_0$  — амплитуды текущего и исходного микропрофиля. При использовании косвенного метода значение  $\rho$ :

$$\rho = (\Delta \lg i / \Delta \lg \delta_{\text{H}}) E, \quad (24)$$

где  $\Delta \lg i$  и  $\Delta \lg \delta_{\text{H}}$  — приращения логарифмов плотности тока и толщины диффузионного слоя при изменении скорости вращения электрода.

Разработка подробной сводки значений  $\rho$  для многих современных электролитов приведена в [9].

## 6.2. Технологические особенности нанесения электрохимических металлопокрытий на алюминиевые сплавы

Применение алюминия и его сплавов можно расширить, нанося на поверхность металлические покрытия, например, электрохимическим способом. Эти покрытия уменьшают переходное сопротивление алюминиевых контактов (серебрение), облегчают пайку (лучение), способствуют сцепляемости резины при горячем прессовании (латунирование) повышают долговечность деталей радиоэлектронной аппаратуры (золочение, родирование) и др.

Основная трудность при нанесении электрохимических металлопокрытий на алюминиевые сплавы — создание прочной сцепляемости покрытия с основой (адгезия). Этому препятствует наличие на поверхности естественной окисной пленки, легко регенерируемой, вследствие большого средства алюминия к кислороду.

Процессам обезжиривания и травления алюминиевых сплавов перед нанесением электрохимических покрытий уделяется значительно большее внимание, так как от них зависит адгезия [7].

Осаждение электрохимических покрытий на алюминиевые сплавы производится в основном из тех же электролитов, которые используются для нанесения их на другие металлы. Существенное различие в методах подготовки поверхности и режимах электролиза.

Во всех методах подготовки алюминиевых сплавов стремятся удалить естественную окисную пленку и препятствовать ее образованию до полного перекрытия основы осаждаемым металлом.

Основные методы подготовки алюминиевых сплавов под металлопокрытия: химический, обработка во фторсодержащих растворах, предварительное осаждение некоторых сплавов, анодирование.

В табл. П6.1 ... П6.3 приведены растворы для подготовки поверхности и электролиты для нанесения металлопокрытий [10].

Таблица П6 1

## Составы и режимы для обработки поверхности алюминиевых сплавов под металлопокрытия

Компоненты	Концентрация, г/л	Режим		Дополнительные сведения
		Температура °С	Продолжительность, мин	
ZnO NaOH	55 ... 80 250 ... 420	18 ... 25	0,25 ... 4,0	Допускается двукратная обработка с промежуточным снятием Zn в HNO <sub>3</sub> (470 г/л)
ZnO NaOH FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	70 ... 100 400 ... 525 1 ... 2 10 ... 15	18 ... 25	0,25 ... 4,0	Допускается двукратная обработка с промежуточным снятием Zn в HNO <sub>3</sub> (470 г/л)
ZnO NaOH Na <sub>2</sub> S	90 ... 100 450 ... 500 0,5 ... 5,0	15 ... 30	0,1 ... 1,0	Для литейных сплавов в этом растворе ZnO (25 ... 40 г/л), NaOH (120 ... 130 г/л)
ZnO NaOH FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O NaNO <sub>3</sub>	21,6 12 2,16 53,6 1,04	18 ... 25	0,25 ... 4,0	Для литейных сплавов Ал-9 и Ал-25 [3]

Компоненты	Концентрация, г/л	Режим		Дополнительные сведения
		Температура, °С	Продолжительность мин	
Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O NaOH	28 ... 32 18 ... 22	50 ... 60	2 ... 3	После обработки без промывки бронзирования
NiCl <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20 ... 45 1420 ... 1450	50 ... 60	0,2 ... 0,5	Для чистого Al и его сплавов с небольшим содержанием легирующих добавок
NaCl Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	150 40	70 ... 90	0,3 ... 0,4	Травление сопровождается анодной поляризацией [2]
NiCl <sub>2</sub> HF H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	550 ... 650 10 ... 20 28 ... 40	15 ... 30	1,0	Допускается двукратная обработка с промежуточным снятием Ni в смеси HNO <sub>3</sub> + HF [А, с. 398704 (СССР)]. Для сильнолегированных алюминиевых сплавов предварительное травление [А. с. 836213 (СССР)]
ZnO NiCO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> HBF <sub>4</sub>	13 ... 25 80 ... 120 15 ... 20 360 ... 480	18 ... 25	0,5 ... 3,0	pH = 3,5 ... 4,5 Для увеличения сцепляемости катодный импульс тока

Таблица П6.2

## Электролиты и режимы нанесения металлопокрытий на алюминий и его сплавы

Компоненты	Концентрация, г/л	рН	Режим электролиз		Дополнительные сведения
			Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Температу- ра °С	
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,0 ... 2,5 80 ... 100	6,5 ... 7,5	1 ... 2	15 ... 30	После анодирования в H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>6</sub> SNa·H <sub>2</sub> O	60 ... 90 300 ... 330 25 ... 35	7 ... 8	0,5 ... 2	18 ... 50	Загрузка в электролит под током. S <sub>a</sub> : S <sub>k</sub> = 2 : 1
Cu K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	23 300 20 0,02	8,3 ... 8,7	0,8 ... 3	30 ... 40	Перемешивание электролита сжатым воздухом или движением катодных штанг
Sn K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·HCl Глицерины Алкилсульфаты	70 ... 80 525 15 ... 40 0,8 ... 1 3 ... 6	6,8 ... 8,8	2 ... 4	15 ... 25	Перемешивание электролита движением катодных штанг
Pb(OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H Клей мездровый	170 ... 180 20 ... 25 0,4 ... 0,5	6 ... 7	0,5 ... 1	15 ... 30	S <sub>a</sub> : S <sub>k</sub> = 1 : 1

Компоненты	Концентрация, г/л	рН	Р жим электролиза		Дополнительные сведения
			Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Температу- ра, °С	
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> KNO <sub>3</sub>	60 ... 100 220 ... 230 5 ... 15	8 ... 8,5	0,5—2	50 ... 60	После меднения — термообра- ботка [А. с. 423889 (СССР)]
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Декстрин H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Диспергатор НФ KF	100 ... 240 0,25 ... 2 50 ... 100 0,05 ... 0,25 40 ... 80	3 ... 4	2 ... 10	18 ... 25	Для алюминия и его сплавов А-00, АДН, Д-16, АМц [А. с. 268114 (СССР)]
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> NaNO <sub>2</sub>	40 ... 60 200 ... 240 10 ... 15	7 ... 8	0,5	60 ... 70	Подслой для осаждения Ag и сплава Sn—Bi [А. с. 191983 (СССР)]
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> NaCl NaF Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	180 ... 220 25 ... 40 1,5 ... 2,5 1,5 ... 2,5 40 ... 60 1 ... 3	4 ... 5	1 ... 2	20 ... 30	Ток включается через 1 мин после завешивания деталей в ванну
AgNO <sub>3</sub> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> KNO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> OH (25 %)	20 ... 30 25 ... 40 40 ... 70 45 ... 75 60 ... 100 мл/л	8 ... 9	0,1 ... 0,6	18 ... 20	Для деталей радиоэлектронной промышленности [А. с. 337435 (СССР)]

## Анодное окисление алюминиевых сплавов для нанесения металлопокрытий

Компоненты	Концентрация, г/л	Режим электролиза				Дополнительные сведения
		Плотность, А/дм <sup>2</sup>	Напряжение В	Температура, °С	Продолжительность, мин	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	250 ... 670	1 ... 3	12 ... 60	15 ... 30	5 ... 10	Травление в 15 % HCl перед анодированием увеличивает сцепляемость
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Полиэтиленмин	150 ... 250 150 ... 250 1 ... 10	0,5 ... 2,5	6 ... 12	15 ... 30	10 ... 30	Вместо ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O к H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> можно добавить CdCl <sub>2</sub> или CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O. Осаждение Zn, Cd или Cu производят без замены электролита переключением полюсов электродов [А. с. 555173 (СССР)]
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	300 ... 500	5 ... 20	—	60 ... 90	0,5 ... 2	Добавляется H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> до pH = 1,4 ... 2,4. Анодирование на импульсном токе. Осаждение Fe без замены электролита на переменном асимметричном токе [А. с. 692914 (СССР)]
Ni(SO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mn(SO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> «Прогресс»	300 ... 350 90 ... 100 5 ... 7 30 ... 35 0,1 ... 0,15 мл/л	3 ... 4	—	50 ... 55	0,2 ... 0,4	Осаждение сплава Ni-Mn без замены электролита переключением полюсов электродов [А. с. 931815 (СССР)]

### 6.3. Технологические особенности анодирования

Анодное электрохимическое окисление (анодирование) металлов — эффективный метод получения оксидных покрытий с заданными свойствами. С помощью анодирования можно изменять такие свойства поверхности металлов, как прочность, твердость, износостойкость, термостойкость, электроизоляционные характеристики, каталитическая активность и т. д. Это обусловлено тем, что анодные пленки отличаются от естественных (химических) упорядоченной (волоконистой) структурой, химическим составом и свойствами.

В зависимости от природы металла, состава электролита и режима электролиза анодные покрытия подразделяются на тонкие (до 10 мкм) и толстые или фазовые анодные оксиды — ФАО (более 10 мкм). Первые — сплошные, «барьерного типа», беспористые, вторые — фазовые, пронизанные макро- и микропорами. Сплошные покрытия используются в электронике; фазовые — в ряде областей техники с различными целями (рис. Пб.12).

Анодирование возможно с применением постоянного или переменного тока (50 Гц). При этом используют различные электролиты. Из них получают защитные, защитно-декоративные, толстослойные, цветные и так называемые эматаль-покрытия. Основные электролиты и режимы анодирования приведены в табл. Пб.4.

Анодирование алюминиевых сплавов обычно осуществляют в растворах серной, хромовой, щавелевой кислот. Покрытия, формируемые в растворах серной кислоты, обладают высокими коррозионно-защитными свойствами и твердостью. Их применяют с последующим уплотнением или с нанесением лаков и красок.

Раствор хромовой кислоты используют для обработки деталей с точными размерами из литевых сплавов.

Раствор щавелевой кислоты применяют для получения защитно-декоративных, твердых и электроизоляционных покрытий.

Для получения износостойких и электроизоляционных анодных покрытий в электролиты вводят добавки молочной, борной и других кислот.

Эматаль-покрытия формируют в комбинированных двухингредиентных и более электролитах на основе щавелевой и хромовой кислот. Покрытия обладают высокой твердостью, износостойкостью и электросопротивлением.

Тонкослойные покрытия формируют в растворах, ингредиенты которых не обладают пептизирующим действием на оксид алюминия (борная кислота, бораты).

Цветные анодные покрытия формируют преимущественно в растворах органических кислот с добавками неорганических, например, серной кислоты. Недостаток метода — узкая цветовая гамма (серые, волотистые, бронзовые, коричневые, вишневые и черные тона).

Для расширения цветовой гаммы фазовые анодные оксиды металлов подвергают окрашиванию органическими красителями. Однако цвета в этом случае неустойчивые, особенно в лучах солнечного света. Светостойкость повышают, используя растворы неорганических солей и реакцию обмена между ними. Носитель цвета покрытия осаждается в его порах.

Для повышения защитной способности ФАО используют уплотнение покрытий водой или раствором хромпика (табл. Пб.5).

Возможно электролитическое окрашивание в растворах неорганических солей с использованием переменного тока 50 Гц (см. табл. Пб.6).

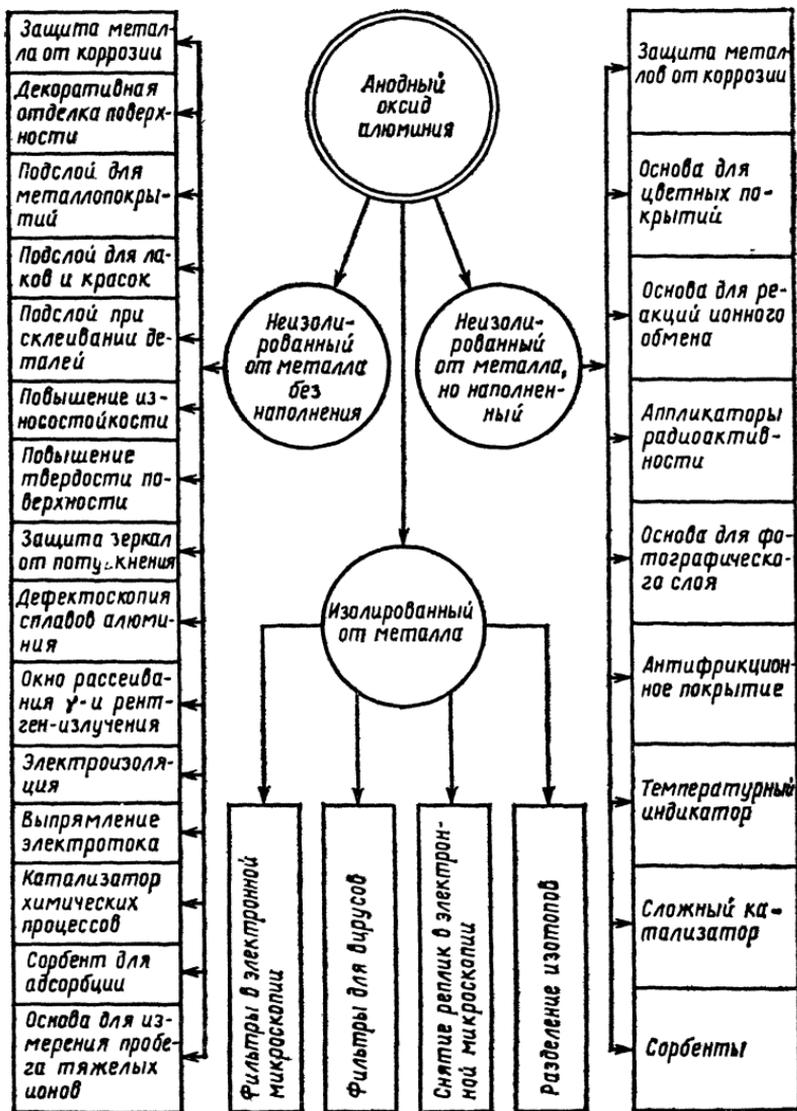


Рис. Пб.12. Применение анодных покрытий

Таблица П6.4

## Электролиты и режимы анодного окисления алюминия и его сплавов

Компоненты	Концентрация г/л	Режим электролиза				Дополнительные сведения
		Плотность тока А/дм <sup>2</sup>	Напряжение В	Температура °С	Продолжительность, мин	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180 ... 380	0,5 ... 5,0	12 ... 90	-8 ... +25	20 ... 90	Повышенная концентрация электролита и низкая температура для твердых покрытий
CrO <sub>3</sub>	30 ... 55	До 3	До 40	30 ... 40	30 ... 60	Рабочее напряжение достигается в течение 5 ... 15 мин
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	40 ... 60	2,5 ... 5	До 120	15 ... 25	90... 210	Для изоляционных покрытий
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	180 ... 200 10 ... 20	2 ... 5	До 90	10 ... 25	30 ... 60	Не применяется для сплавов, содержащих более 4,5 % меди
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S·H <sub>2</sub> O	2 ... 4 27 ... 33 90 ... 110	1,5 ... 3,0	До 100	10 ... 28	20 ... 120	Цвет покрытия зависит от состава сплава
CrO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 ... 35 1 ... 2	0,3 ... 1,0	40 ... 80	40 ... 45	30 ... 60	Ступенчатое повышение напряжения
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S·H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Трилон Б	70 ... 90 4 ... 5 0,1 ... 1,0 0,1 .. 0,5	1,3 ... 2,0	25 ... 80	20 ... 23	35 ... 50	Для получения цветных покрытий
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> CrO <sub>3</sub> KTiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O	1 ... 2 8 ... 10 6 ... 8 40 ... 45 1 ... 2	До 3	От 0 до 120 в течение 10 ... 15 мин	50 ... 60	30 ... 40	Перемешивание электролита воздухом

Составы и режимы для наполнения анодных оксидов алюминия

Компоненты	Концентрация, г/л	рН	Режим		Примечания
			Темпера- тура, °С	Продолжи- тельность, мин	
H <sub>2</sub> O (обессоленная)	—	4,4 ... 6,0	90 ... 98	20 ... 30	рН поддерживается добавле- нием кислоты или соды
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> или K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	40 ... 50	4,5 ... 5,0	85 ... 95	20 ... 30	Цвет покрытия от зеленова- то-желтого до золотистого
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,85 ... 1,15 5,2 ... 6,8 7,5 ... 9,5	5,7 ... 9,0	90 ... 100	20 ... 30	Наполняют анодированные и окрашенные изделия для повышения цветостойкости
Лак изоляционный	—	—	15 ... 30	—	—
Масла минеральные, эмульсии	— —	— —	— —	— —	—
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20 ... 30 15 ... 30 20 ... 30 20 ... 30	4,5 ... 5,0	15 ... 30	—	Обработка под током в две стадии: 0,5 мин при 10 В, затем 1 ... 12 мин при 15 В Катоды из никеля или гра- фита

Таблица П6.6

Составы электролитов и режим электролитического окрашивания анодированного алюминия на переменном токе (50 Гц)

Компоненты	Концентрация, г/л	рН	Режим электролиза			Противо-электрод	Цвет покрытия
			Напряжение, В	Температура, °С	Продолжительность, мин		
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 ... 40 15 ... 25 5 ... 6	0,6 ... 1,3	12 ... 18	18 ... 25	10 ... 15	Медь или графит	Темно-красный, вишневый, чер- ный
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25 ... 35 15 ... 25 5 ... 10 4 ... 5	3,5 ... 4,5	10 ... 20	18 ... 25	20 ... 30	Никель или графит	Черный, темно- серый
KMnO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 ... 15 2 ... 5	—	7,5 ... 12	18 ... 25	5 ... 19	Графит или сталь	Золотистый, жел- тый, коричневый
SnSO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S·H <sub>2</sub> O	15 ... 25 15 ... 25 15 ... 25	0,2 ... 0,9	15 ... 20	18 ... 25	10 ... 30	Олово или графит	Черный, темно- серый
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S·H <sub>2</sub> O	15 ... 25 15 ... 25 15 ... 25	3,8 ... 7,0	10 ... 20	18 ... 25	10 ... 30	Кобальт или графит	Черный, темно- серый
CdSO <sub>4</sub> ·8/3H <sub>2</sub> O MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S·H <sub>2</sub> O	20 ... 40 15 ... 25 15 ... 25	1,5 ... 6,8	10 ... 20	15 ... 30	10 ... 30	Кадмий или графит	Зеленый, светло- зеленый
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S·H <sub>2</sub> O	12 ... 13 25 ... 27	—	20	18 ... 25	10 ... 15	Свинец или графит	Серый, синий, черный

## 6.4. Оптимизация составов электролитов и свойств покрытий

Взаимосвязь функциональных свойств электрохимических покрытий и параметров процессов нанесения приведена в табл. П6.7

Взаимосвязь между свойствами покрытий

Наименование электрохимической операции состав электролита и режим обработки				Математические выражения качества покрытия показателей с независимыми характеризующими
Наименование компонента	Количество, г/л	Температура, °С	Плотность, А/дм <sup>2</sup>	
<b>Цинкование</b>				
Состав 1:				
цинк серно-кислый	150	15 ... 30	1 ... 3	$y = 92 + 3,68x_1 +$ $- 0,94x_1^2 - 0,0007x_2^2 +$ $- 0,24x_1x_2 -$
натрий серно-кислый	75			
алюминий серно-кислый	20			
декстрин	5			
Состав 2:				
цинка окись	15 ... 30	15 ... 30	1 ... 3	$y = 2202 + 36x_1 -$ $- 31x_4 - 1,6x_5 -$ $+ 0,053x_3^2 + 3,2x_4^2 -$ $+ 0,017x_1x_3 +$ $- 0,0016x_1x_5 +$ $+ 0,019x_2x_5 +$ $- 0,11x_4x_5$
натр едкий	100 ... 200			
добавка НБЦ	6 ... 5			
<b>Меднение</b>				
Медь серно-кислая	100	20	0,5 ... 3,8	$y_1 = 90 + 8,16X_1 +$ $- 21,2X_1X_3 -$ $- 7,56X_3^2 -$ $y_2 = 45 + 24,2X_1 +$ $- 13,8X_1^2 - 16,7X_3^2$ $X_1 = (x_1 - 60)/40;$ $X_3 = (x_3 -$
Аммоний серно-кислый	200			
Полиэтиленполиамин	100			
Аммиак (25 % р-р), мл/л	0 ... 100			

Таблица П6.7

и параметрами процессов их нанесения

ния взаимосвязи показателей и технологических переменными, операциями	Наименование независимых переменных, характеризующих операцию	Размерность	Диапазон изменения переменной	Литература
$0,14x_2 - 1,3x_3 - 0,3x_2^2 + 0,056x_1x_2 - 0,024x_2x_3$	$x_1$ — плотность тока; $x_2$ — температура; $x_3$ — продолжительность процесса; $y$ — выход по току	А/дм <sup>2</sup> °С мин %	1 ... 3 15 ... 30 3 ... 6 —	
$444x_2 - 3,95x_3 - 0,04x_1^2 + 12x_2^2 + 0,006x_5^2 - 0,89x_1x_2 + 0,0435x_1x_4 - 0,1x_2x_3 - 0,09x_2x_4 + 0,17x_3x_4 - 0,029x_3x_5 -$	$x_1$ — концентрация натра едкого; $x_2$ — концентрация окиси цинка; $x_3$ — концентрация добавки НБЦ; $x_4$ — плотность тока; $x_5$ — температура, $y$ — выход по току	г/л г/л г/л А/дм <sup>2</sup> °С %	100 ... 200 15 ... 30 6 ... 15 1 ... 3 15 ... 30 —	
$13,93X_3 + 0,88X_2X_3 - 3,82X_1^2 - 20,24X_3^2;$ $14,4X_3 - 46,5X_1X_3 - 13,2X_3^2;$ $X_2 = (x_2 - 8,6)/0,4;$ $2,25)/1,75$	$x_1$ — концентрация полиэтиленполиамина; $x_2$ — рН электролита; $x_3$ — плотность тока; $y_1$ — выход по току; $y_2$ — рассеивающая способность электролита (метод не указан)	г/л ед. рН А/дм <sup>2</sup> % %	20 ... 100 — — 8,2 ... 9,0 0,5 ... 4,0 — —	[12]

## Список литературы

1. Андреев И. Н., Валеев Н. Н. Алгоритм расчета защитной способности многослойных гальванических покрытий//Прикладная электрохимия. Казань. 1982. С. 46—47.
2. Баташев К. П., Космынина М. Т., Дайно А. В. Исследование процесса обработки поверхности алюминия перед нанесением гальванических покрытий//Журн. прикладной химии, 1978. 51. № 6. С. 1232—1235.
3. Гайгалас К. И., Рагинскинес Г. С., Шаполене Б. В. Изучение влияния условий подготовки алюминиевых сплавов на их сцепление с никелевыми покрытиями. Исследование в области осаждения металлов. Материалы 18-й Республиканской конференции электрохимии Литовской ССР, 17 ноября 1981 г. Вильнюс. 1981. С. 268—273.
4. Герасименко А. А., Микитюк В. И. Определение параметров электрохимических процессов осаждения покрытий. М.: Металлургия, 1980. 110 с.
5. Гнусин Н. П., Коварский Н. Я. Шероховатость электроосажденных поверхностей. Новосибирск: Наука, 1970, 242 с.
6. Гнусин Н. П., Поддубный Н. П., Маслий А. И. Основы теории расчета и моделирования электрических полей в электролитах. Новосибирск: Наука, 1972. 276 с.
7. Грилихес С. Я., Евсеева Т. А., Соловьева Л. В. Защитно-декоративные покрытия алюминия//Об. «Знание» РСФСР, Л.: ЛДНТП, 1980. с. 23.
8. Иванов В. Г., Воловик М. Я., Харитонов Г. И. К вопросу повышения качества гальванопокрытий//Стандарты и качество. 1979. № 11. С. 14—18.
9. Кругликов С. С., Коварский Н. Я. Выравнивание микронеровностей при электроосаждении металлов//Электрохимия. (Итоги науки и техники). Т. 10. М., 1978. с. 106—188.
10. Методы нанесения покрытий на легкие металлы и легированные стали (материалы семинара). М.: МДНТП, 1978. 131 с.
11. Начинов Г. И., Кудрявцев Н. Т. Рассеивающая способность электролитов и равномерность распределения гальванических покрытий//Электрохимия (Итоги науки и техники). Т. 15, М., 1979, с. 179—226.
12. Оптимизация полилигандных алкиламино-аммиакатных электролитов меднения. Рябченков А. В., Герасименко А. А., Голикова Т. И. и др.//Защита металлов. 1971. Т. 7. № 6. С. 725—730.
13. Электролитическое осаждение сплава олово-свинец/Кудрявцев Н. Т., Тютиня К. М., Гаврилин О. Н. и др.//Защита металлов. 1978. Т. 14. № 1, С. 42—44.