

Лабораторная работа 1
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

1.1. Основные понятия и сущность коррозии

Металлы и их сплавы являются основными конструкционными материалами в современной промышленности. В большинстве случаев конструкционные материалы окружают среды, вызывающие их постепенное разрушение, например, ржавление металлических конструкций в атмосфере, ржавление стальных трубопроводов в земле, окисление металлов при их нагревании. У большинства металлов и сплавов устойчивым является как раз окисленное состояние, в которое они переходят в результате процесса коррозии.

Коррозия (от позднелатинского *corrosio*) — разъедание, разрушение твёрдых тел, вызванное химическими и электрохимическими процессами, развивающимися на поверхности тела при его взаимодействии с внешней средой. Коррозия является самопроизвольным процессом разрушения металлов в результате химических или электрохимических реакций.

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

Разрушение, вызываемое физическими причинами (например при шлифовке металлов или износе трущихся деталей машин), не называется коррозией, а известно как *эрозия* или *истирание* и *износ*. В некоторых случаях химическое взаимодействие сопровождается коррозионным износом или *фреттинг-коррозией*. В тех случаях, когда окисление металла необходимо для осуществления какого-либо технологического процесса, термин «коррозия» также употреблять не следует. Например, нельзя говорить о коррозии растворимого анода в гальванической ванне, поскольку анод должен окисляться, посылая свои ионы в раствор, чтобы протекал нужный процесс.

Следует отметить, что определение коррозии не распространяется на неметаллические материалы. Пластмассы могут набухать или трескаться, дерево — расслаиваться или гнить, гранит может крошиться, а портландцемент — выщелачиваться, но термин «коррозия» относится только к химическому воздействию на металлы.

Ржавлением называется коррозия железа и его сплавов с образованием продуктов коррозии, состоящих, в основном, из гидратированных оксидов железа. Следовательно, цветные металлы корродируют, но не ржавеют.

Коррозия наносит большой вред как на производстве, так и в процессе эксплуатации изделия. Потери от коррозии складываются из нескольких составляющих — стоимости изготовления металлических конструкций, пришедших в негодность вследствие коррозии, безвозвратных потерь в виде продуктов коррозии (прямые потери) и из косвенных убытков.

Продукты коррозии восстановлению, как правило, не подлежат. Поэтому существующий расход материала требуется постоянно восполнять. Для этого ежегодно тратится 15—30% от объема выплавки металлов. Стоимость изготовления новых конструкций, разрушенных из-за коррозии, в промышленно развитых странах составляет 2—3% от национального дохода.

К косвенным убыткам относятся расходы, связанные с отказом в работе металлического оборудования, с его простоем, стоимостью ремонта и замены, с порчей продукции вследствие загрязнения ее продуктами коррозии. По ориентировочным оценкам косвенные потери в 1,5—2 раза превышают прямые.

Рассмотрим классификацию коррозионных процессов. Существуют классификации, связанные с химической сущностью коррозии, а также классификации по виду взаимодействующих сред и характеру повреждений (см. рис 1.1).

В зависимости от механизма протекания коррозии выделяют химическую и элек-

Классификация коррозионных процессов



Рис. 1.1. Классификация коррозионных процессов.

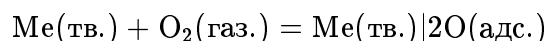
трохимическую типы коррозии.

Химическая коррозия — самопроизвольное взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды происходит в одном акте. Под актом здесь подразумевается единство места и характера химической реакции. Этот тип коррозии наблюдается при действии на металлы сухих газов (например, воздуха, продуктов горения топлива) и жидких неэлектролитов (например, нефти, бензина) и является гетерогенной химической реакцией жидкой или газообразной среды (или их компонентов) с металлом. Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии является газовая коррозия — коррозия металлов в газах при высоких температурах. Поведение металлов при высоких температурах описывается с помощью двух понятий: *жаростойкости* — способности металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах и *жаропрочности* — способности металла сохранять при высоких температурах достаточно высокие механические свойства (длительную прочность и сопротивление ползучести).

Первопричиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных условиях, то есть возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое окисленное (ионное) состояние с понижением термодинамического потенциала системы¹ в результате процесса:

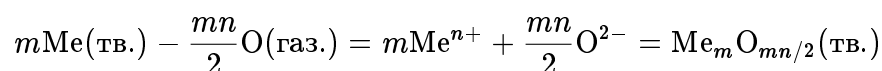


Большинство металлов при взаимодействии с кислородом воздуха или другими окислителями покрывается пленкой окисла или другого соединения. Первой стадией взаимодействия металлов с коррозионной средой является *адсорбция*² окислительного компонента среды (O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 , Cl_2) на поверхности металла:



Связь, возникающая между кислородом и поверхностными атомами металла чисто ионная: металл отдает атому кислорода два электрона.

При наличии химического средства между металлом и окислителем (термодинамической стабильности окисла), хемосорбированная³ пленка быстро переходит в состояние окисной пленки в результате протекания химической реакции



и перестройки атомов металла и кислорода, соответствующий их пространственному распределению в окисле.

Таким образом, при химическом взаимодействии окислительный компонент внешней среды, отнимая у металла валентные электроны, одновременно вступает с ним в химическое соединение — продукт коррозии, который в большинстве случаев образует на поверхности корродирующего металла пленку. Образование на металле пленки продуктов коррозии протекает с самоторможением во времени, если пленка обладает защитными свойствами, то есть затрудняет проникновение реагентов (металла и окислителя) друг к другу.

Электрохимическая коррозия — взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление

¹Про термодинамический потенциал системы можно прочесть в учебнике химии.

²Адсорбция — процесс концентрирования вещества из объема фаз на границе их раздела.

³Хемосорбция — химическая сорбция, поглощение твердым телом веществ из окружающей среды, сопровождающееся образованием химических соединений.

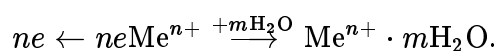
окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала металла (например, ржавление стали в морской воде). Под различными актами здесь подразумевается разделение процесса коррозии на анодные и катодные процессы.

Данный тип коррозии распространен наиболее широко. Он имеет место при взаимодействии металлов с жидкими электролитами (водой, водными растворами солей, кислот и щелочей, расплавленными солями и щелочами) и является гетерогенной электрохимической реакцией электролитов с металлами. Наиболее важными видами электрохимической коррозии являются ржавление стальных конструкций в атмосфере, коррозия наружной металлической обшивки трубопроводов в земле и воде, коррозионные потери металлических деталей при нагревании их в расплавленных солях и щелочах.

Рассмотрим механизм электрохимической коррозии. Поверхность корродирующего металла представляет собой обычно многоэлектродный, то есть состоящий из нескольких отличающихся друг от друга электродов, гальванический элемент⁴. В первом приближении эту поверхность можно рассматривать как двухэлектродную систему, то есть состоящую из участков двух видов — анодных (одного сорта) и катодных (тоже одного сорта). Причины возникновения электрохимической гетерогенности могут быть различными. В качестве основных отметим наличие границ зерен в материале, выход дислокаций на поверхность металла, неоднородность сплава, неравномерную деформацию.

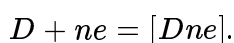
Электрохимическое растворение металла — сложный процесс, состоящий из трех основных процессов.

1. Анодный процесс — образование гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодных участках по реакции:



2. Процесс перетекания электронов по металлу от анодных участков к катодным и соответствующего перемещения катионов и анионов в растворе.

3. Катодный процесс — ассимиляция электронов какими-либо ионами или молекулами раствора (деполяризаторами), способными к восстановлению на катодных участках по реакции



Таким образом, электрохимическая коррозия на неоднородной (гетерогенной) поверхности металла аналогична работе короткозамкнутого гальванического элемента.

Основное отличие электрохимической коррозии от химической заключается в том, что она подразделяется на два одновременно протекающих, но в значительной степени независимых электродных процесса: анодный и катодный. Электродные процессы локализуются на различных участках поверхности корродирующего металла, где их протекание облегчено. При этом материальный эффект коррозии (растворение металла) возникает преимущественно на анодных участках поверхности корродирующего металла.

Поскольку в результате протекания процессов коррозии на поверхности металла возникает пленка окислов, затрудняющая доступ к поверхности окислительного компонента среды, скорость коррозии снижается.

Следующий тип классификации коррозионных явлений — по условиям протекающего процесса и взаимодействующим веществам. Выделяют следующие виды коррозии:

⁴Гальванический элемент — источник электрического тока, в котором вследствие электрохимической реакции выделяется электрическая энергия. Подробнее про конструкцию и принцип работы гальванических элементов можно прочитать в учебнике химии.

Газовая коррозия — коррозия металлов в газах при высоких температурах (например, окисление и обезуглероживание стали при нагревании).

Атмосферная коррозия — коррозия металлов в атмосфере воздуха, а также любого влажного газа (например, ржавление стальных конструкций в цехе или на открытом воздухе).

Жидкостная коррозия — коррозия металлов в жидкой среде-неэлектролите (бром, расплавленная сера, органический растворитель, жидкое топливо) и электролите (кислотная, щелочная, солевая, морская, речная коррозия, коррозия в расплавленных солях и щелочах).

Подземная коррозия — коррозия металлов в почвах и грунтах (например, ржавление подземных стальных трубопроводов).

Биокоррозия — коррозия металлов под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов (например, усиление коррозии в грунтах сульфат-редуцирующими бактериями).

Структурная коррозия — коррозия, связанная со структурной неоднородностью металла (например, ускорение коррозионного процесса в растворах H_2SO_4 или HCl катодными включениями: карбидами в стали, графитом в чугунах, интерметаллидом $CuAl_2$ в дюралюминии).

Коррозия внешним током — электрохимическая коррозия металлов под воздействием тока от внешнего источника (например, растворение стального анодного заземления станции катодной защиты подземного трубопровода).

Коррозия блуждающими токами — электрохимическая коррозия металла (например, подземного трубопровода) под воздействием блуждающего тока⁵.

Контактная коррозия — электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите (например, коррозия в морской воде деталей из алюминиевых сплавов, находящихся в контакте с медными деталями).

Щелевая коррозия — усиление коррозии в щелях и зазорах между металлами (например, в резьбовых или фланцевых соединениях стальных конструкций, находящихся в воде), а также в местах неплотного контакта металла с неметаллическим коррозионноинертным материалом.

Коррозия под напряжением — коррозия металлов при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений. В зависимости от характера нагрузок может быть коррозия при постоянной нагрузке (например, коррозия металлов котлов) и коррозия при переменной нагрузке (например, коррозия осей и штоков насосов, рессор, стальных канатов); одновременное воздействие коррозионной среды и знакопеременных или циклических растягивающих нагрузок часто вызывает *коррозионную усталость* — понижение предела усталости металла.

*Коррозионная кавитация*⁶ — разрушение металла, вызванное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды (например, разрушение лопастей гребных винтов морских судов).

Коррозия при трении (коррозионная эрозия) — разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения (например, разрушение шейки вала при трении о подшипник, омываемый морской водой).

Фреттинг-коррозия — коррозия металлов при колебательном перемещении двух поверхностей друг относительно друга в условиях коррозионной среды (например, раз-

⁵ Блуждающий ток — поток заряженных частиц, отведенный от своего основного направления. Например, в случае снижения электрического сопротивления грунта, ток может протекать не по рельсам наземного транспорта, а через почву.

⁶ Кавитация — образование в жидкости полостей (кавитационных пузырьков, или каверн), заполненных газом, паром или их смесью.

рушение двух поверхностей металлических деталей машины, плотно соединенных болтами, в результате вибрации в окислительной атмосфере, содержащей кислород).

Существует также классификация коррозии по характеру коррозионного повреждения. Примеры таких типов повреждений приведены в таблице 1.2.

1.2. Скорость коррозии

На скорость протекания процессов коррозии влияет большое количество факторов. Их разделяют на две группы: *внешние* — факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии и *внутренние* — факторы, связанные с составом и структурой сплава, внутренними напряжениями в металле, характером обработки поверхности. Следует отметить, что для химической и электрохимической коррозии факторы, влияющие на скорость коррозии разнятся.

1.2.1. Скорость химической коррозии

Температура.

Температура очень сильно влияет на скорость процессов химической коррозии металлов. С повышением температуры процессы окисления металлов протекают значительно быстрее, несмотря на уменьшение их термодинамической возможности. Характер влияния температуры на скорость окисления металлов определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции k_c (при кинетическом контроле процесса окисления металлов) или коэффициента диффузии k_D (при диффузионном контроле процесса), которая выражается одним и тем же экспоненциальным законом (уравнением Аррениуса), связывающим температуру с относительной долей частиц, обладающих энергией выше некоторого значения (рис. 1.2). Обычно график зависимости константы скорости химической реакции от температуры строят в координатах $(1/T, -\lg k)$, в которых он является прямой.

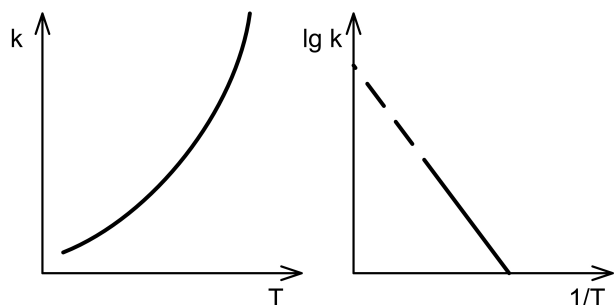


Рис. 1.2. Зависимость скорости химической коррозии от температуры.

Колебания температуры, особенно переменные нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металлов, так как в защитной окисной пленке вследствие возникновения в ней термических напряжений образуются трещины и она может отслаиваться от металла.

Состав газовой среды.

Влияние состава газовой среды на скорость коррозии металлов велико, специфично для разных металлов и изменяется с температурой. Никель, относительно устойчивый в среде O_2, H_2O, CO_2 , очень сильно корродирует в атмосфере SO_2 . Медь наиболее быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в атмосфере SO_2 . Хром же обладает высокой жаростойкостью во всех четырех атмосферах.

Состав газовой среды оказывает большое влияние на скорость окисления железа и стали. Особенно сильно влияют кислород, соединения серы и водяные пары. Насыщение воздуха парами воды увеличивает скорость коррозии стали в два-три раза. При наличии в газовой среде соединений серы железо и сталь часто подвергаются

межкристаллитной коррозии, особенно при температурах выше 1000°C .

Если газовой средой являются продукты горения топлива, то газовая коррозия углеродистых и низколегированных сталей тем сильнее, чем выше коэффициент расхода воздуха, с которым сжигается топливо. Присутствие в газовой среде SO_2 значительно увеличивает коррозию углеродистых сталей.

Значительное влияние на коррозию сталей и сплавов оказывают продукты горения топлива, содержащие ванадий. При сжигании дешевого, загрязненного ванадием жидкого топлива (мазута, погонов нефти) образуется большое количество золы, содержащей V_2O_5 . Зола, налипая на металл, увеличивает скорость его окисления (в несколько раз и даже в десятки раз) и вызывает межкристаллитную коррозию при температуре выше температуры плавления золы. Причинами ванадиевой коррозии сталей и сплавов являются легкоплавкость V_2O_5 (особенно при наличии в золе натрия и других щелочных металлов), ее способность флюсовать (переводить в жидкое состояние) химические соединения золы и окалины, что снижает защитные свойства последней, и активное участие V_2O_5 в процессе окисления.

Таким образом, V_2O_5 , участвуя в процессе окисления металлов, на образование их окислов почти не расходуется. Взаимодействуя с различными окислами железа, никеля и хрома, V_2O_5 разрушает защитную пленку, образуя в ней поры, по которым относительно легко проникают кислород газовой фазы и жидкая фаза V_2O_5 , окисляющие металл.

Повышение содержания в газовой среде окиси углерода CO сильно понижает скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей, однако при большом количестве CO в газовой фазе может произойти науглероживание поверхности стали.

Различия в скорости коррозии металлов в разных газовых средах в значительной степени определяются защитными свойствами образующихся на металлах пленок продуктов коррозии.

Давление газов.

При снижении парциального давления окисляющего компонента ниже давления диссоциации образующегося соединения металл становится термодинамически устойчивым и его окисление прекращается.

Скорость движения газовой среды.

Опытные данные о влиянии скорости движения газовой среды на скорость окис-

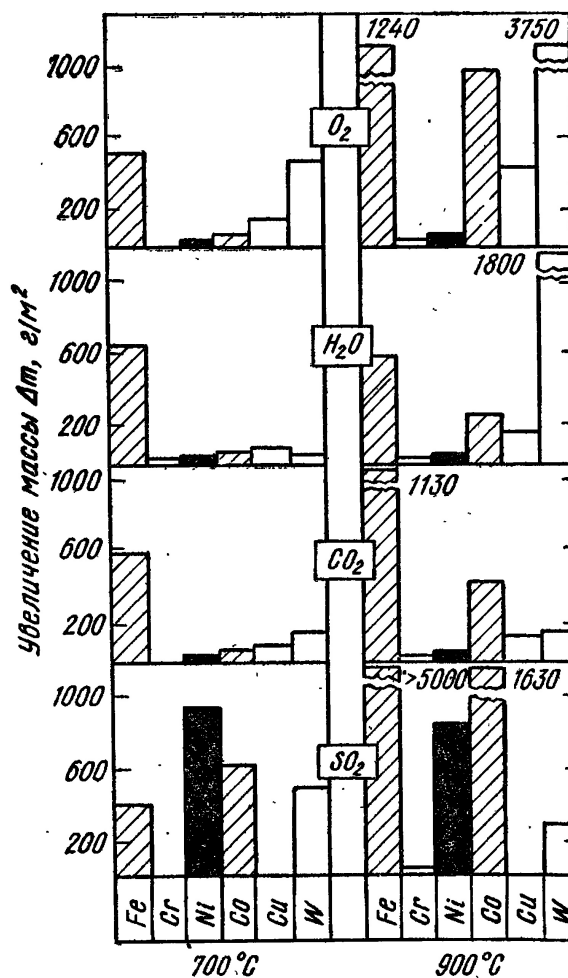


Рис. 1.3. Зависимость скорости химической коррозии от состава коррозионной среды.

ления металлов, согласно которым уже при небольших скоростях газового потока достигаются предельные значения скорости окисления металлов при данной температуре, указывают на то, что окисление металлов, дающих при окислении полупроводниковые окислы р-типа, контролируется не только диффузией реагентов через окалину, но и переносом окислителя к поверхности раздела окалина — газ, то есть внешней массо-передачей. Таким образом, увеличение скорости движения газовой среды в какой-то степени эквивалентно повышению парциального давления окислителя.

Режим нагрева.

Колебания температуры при нагреве или эксплуатации металлов при высоких температурах, особенно переменные нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металлов, например железа и сталей, так как в защитной окисной пленке вследствие возникновения в ней термических напряжений образуются трещины и она может отслаиваться от металла, то есть нарушается сохранность защитной пленки в связи с низкой ее термостойкостью. В ряде случаев термостойкость может быть повышена за счет внутреннего окисления сплава, способствующего вращению образующейся окалины в металл.

Состав сплава.

Защитные свойства образующейся пленки продуктов коррозии и, следовательно, коррозионная стойкость сплава находятся в зависимости от его состава.

Применительно к наиболее важному и распространенному металлическому конструкционному материалу — сплавам на железной основе и наиболее распространенному процессу химической коррозии металлов — газовой коррозии — можно отметить следующее.

При высоких температурах (800°C и выше) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления, а также видимое и истинное обезуглероживание уменьшаются вследствие более интенсивного образования окиси углерода, что приводит к торможению окисления железа, самоторможению окисления углерода и усилению образования в окалине газовых пузырей.

Сера, фосфор, никель и марганец не влияют на окисление железа.

Титан, медь, кобальт и бериллий заметно замедляют окисление железа, что связано с повышением защитных свойств образующейся окалины.

Хром, алюминий и кремний сильно замедляют окисление железа из-за образования высокозащитных окисных пленок. Эти элементы широко применяют для легирования стали в целях повышения ее жаростойкости. Хром, введенный в сталь в количествах до 30%, значительно повышает жаростойкость, но высокохромистые стали являются ферритными и трудно поддаются термообработке в отличие от мартенситных и полуферритных низкохромистых сталей. Алюминий и кремний, которые вводят в сталь в количестве соответственно 10 и 5%, еще сильнее повышают ее жаростойкость. Однако стали с высоким содержанием алюминия или кремния неудобны в технологическом отношении — они хрупки и очень тверды, что затрудняет их обработку. Поэтому эти сплавы не имеют широкого распространения.

Основой жаростойкого легирования стали является хром, а для дополнительного повышения жаростойкости вводят кремний или алюминий, или оба элемента в количествах до 4—5%.

Ванадий, вольфрам и молибден могут сильно ускорить окисление стали при высоких температурах, которое иногда носит катастрофический характер, что обусловлено легкоплавкостью и летучестью образующихся окислов или их эвтектик.

Структура металла.

Характер изменения температурной зависимости скорости окисления железа в области аллотропического превращения указывает на то, что при высоких температурах

более жаростойкой является аустенитная структура, при которой наблюдается более медленный рост скорости окисления с увеличением температуры.

Меньшая жаростойкость двухфазных сталей связана с большей неоднородностью образующейся защитной окисной пленки по составу и распределению в ней внутренних напряжений, возникающих в процессе ее роста, что приводит к большой неоднородности защитных свойств и частичному саморазрушению этой пленки.

Свойства чугунов, в том числе и жаростойких, определяются не только их химическим составом, но и структурой. Существенное влияние на жаростойкость чугунов оказывает форма графитовых включений. При шаровидной форме графита стойкость против окисления выше, чем при пластинчатом графите.

Деформация металла.

Предварительная деформация может влиять на окисление стали при температурах, не превосходящих температуру возврата или рекристаллизации. Установлено, что предварительная деформация металла несколько ускоряет окисление в его начальной стадии вследствие повышенной энергии металла и влияния на структуру образующейся первичной окисной пленки, а растягивающие напряжения увеличивают возможность протекания местной, в частности межкристаллитной, коррозии.

Характер обработки поверхности металла.

Чем тщательнее обработана поверхность стали, тем меньше скорость ее окисления. Это обусловлено не только различием истинных начальных поверхностей окисляющегося металла, но и худшей сохранностью защитных пленок на неровных поверхностях, а также увеличением микрогетерогенности окисной пленки на этих поверхностях, что ухудшает ее защитные свойства.

1.2.2. Скорость электрохимической коррозии

Факторов, влияющих на скорость протекания электрохимической коррозии больше.

Водородный показатель pH среды.

Для характеристики активности водородных ионов в растворе принят водородный показатель pH. Он влияет на скорость электрохимической коррозии металлов, изменяя потенциал катодных депольризационных реакций, в которых участвуют H^+ - или $ОН^-$ -ионы, на растворимость продуктов коррозии и возможность образования защитных пленок на поверхности корродирующего металла, а также на перенапряжение электродных реакций.

Все металлы по зависимости скорости электрохимической коррозии от pH раствора можно разбить на пять групп:

а) металлы, достаточно устойчивые как в кислых, так и в щелочных растворах, скорость коррозии которых практически не зависит от pH (например Au, Pt, Ag);

б) металлы, малостойкие в кислых, недостаточно стойкие в нейтральных и коррозионностойкие в щелочных растворах, стойкость которых обусловлена защитными гидроокисными пленками, растворимыми в кислотах и малорастворимыми в щелочных растворах (например Mg, Mn, Fe);

в) металлы, неустойчивые в кислых, но коррозионностойкие в щелочных растворах благодаря высоким защитным свойствам окисных и гидроокисных пленок (например Ni, Co, Cd);

г) металлы, коррозионностойкие в кислых, но неустойчивые в щелочных растворах, что обусловлено кислым характером их защитных пленок (например Ta, Mo, W);

д) металлы, коррозионностойкие в нейтральных растворах, но неустойчивые как в кислых, так и в щелочных растворах, что обусловлено амфотерными свойствами их защитных окисных и гидроокисных пленок, растворимых в кислотах и щелочах (например Zn, Al, Sn, Pb, Bi, Be, Cu).

Зависимость скорости коррозии металлов от pH растворов может быть осложнена образованием труднорастворимых защитных пленок (например, $PbSO_4$ на свинце в H_2SO_4 ; $FeSO_4$ на железе в концентрированной H_2SO_4) или пассивированием (например, железа в 50–60%-ной HNO_3). Таким образом, для скорости электрохимической коррозии металлов в кислых растворах имеет существенное значение не только величина pH, но и природа кислоты.

Состав и концентрация нейтральных растворов.

Коррозия большинства металлов в нейтральных растворах (в воде и водных растворах солей) протекает с кислородной деполяризацией и ее скорость сильно зависит от скорости протекания катодной реакции ионизации кислорода и подвода кислорода к корродирующей поверхности металла, в то время как влияние pH растворов в нейтральной области ($pH \approx 4-10$) незначительно или даже отсутствует (например, для железа, цинка, свинца и меди в интервале $pH = 4-10$; $7-10$; $6-8$; $5-11$ соответственно). Последнее обусловлено тем, что труднорастворимые продукты коррозии каждого из этих металлов устанавливают определенное значение pH раствора у поверхности корродирующего металла и коррозия происходит практически при одном и том же значении pH.

Наличие ингибиторов электрохимической коррозии.

Ингибиторами, или замедлителями, коррозии называют вещества, которые при введении их в коррозионную среду в незначительном количестве заметно снижают скорость электрохимической коррозии металла или сплава.

По своей природе ингибиторы коррозии бывают ионными (например, катионного типа — катапин; анионного типа — тиомочевина $CS(NH_2)_2$) или молекулярными соединениями (например, антралиловая кислота). Ингибиторы адсорбируются на поверхности корродирующего металла или электростатически (адсорбция ионов и полярных молекул за счет кулоновских сил при соответствующем знаке заряда поверхности металла) или специфически (адсорбция поверхностно активных ионов и молекул за счет молекулярных ван-дер-ваальсовых сил), или химически (хемосорбция ионов и молекул за счет валентных сил химического сродства); возможна также адсорбция их вследствие оновременного действия разных сил.

По механизму тормозящего действия на электрохимический процесс коррозии ингибиторы подразделяют на анодные, катодные, экранирующие (пленкообразователи) и смешанные. Ингибиторы, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла, или тормозят протекание анодного или катодного процесса электрохимической коррозии, или, образуя экранирующую пленку, изолируют металл от электролита, или имеют смешанный характер замедляющего действия.

По составу различают неорганические и органические ингибиторы коррозии. Присутствие в органических ингибиторах полярных атомов N и S, которые имеют электроны, способные образовывать ковалентную связь с металлом, способствует их адсорбции на поверхности металлов.

Анодными ингибиторами электрохимической коррозии металлов являются окислители (пассиваторы): кислород, нитриты, хроматы и другие. Они замедляют коррозию, пассивируя металлы, то есть затрудняя протекание анодного процесса.

Катодные ингибиторы электрохимической коррозии металлов — вещества, повышающие перенпряжение катодного процесса при их адсорбции на катодных участках поверхности корродирующего металла, например, соли или окислы мышьяка и висмута, желатин, агар-агар, декстрин и многие другие органические вещества замедляют

коррозию в растворах неокисляющих кислот, повышая перенапряжение водорода. Катодные ингибиторы безопасны, так как при недостаточной концентрации в растворе они не вызывают усиления коррозии.

Экранирующие ингибиторы электрохимической коррозии металлов, адсорбируясь на металле, образуют хемосорбционный слой (например, ионы галоидов на нержавеющей стали X18H9 при ее травлении в растворах H_2SO_4 с добавками этих ионов) или чаще защитную пленку нерастворимых продуктов, взаимодействуя с первичными анодными продуктами коррозии — ионами растворяющегося металла или с первичными катодными продуктами — гидроксильными ионами при кислородной деполяризации.

Хемосорбционные слои или экранирующие пленки в большинстве случаев тормозят протекание анодного и катодного процессов примерно в равной степени; их действие иногда связано с дополнительными эффектами (например, увеличением хемосорбции кислорода).

Ингибиторы находят широкое применение для защиты металлов от электрохимической коррозии: добавка в травильные кислоты органических ингибиторов, небольшие добавки к воде бихроматов и других пассиваторов, защита металлов от атмосферной коррозии с помощью различных контактных (наносимых на поверхность защищаемых изделий) и летучих (адсорбирующихся на металлах из паровой фазы) ингибиторов коррозии.

Наличие стимуляторов электрохимической коррозии.

Стимуляторами или ускорителями коррозии называют вещества, которые при введении в коррозионную среду в незначительном количестве увеличивают скорость коррозии металлов.

Анодные стимуляторы — это вещества, повышающие скорость анодного процесса электрохимической коррозии металлов.

Катодные стимуляторы — это вещества, увеличивающие скорость катодного процесса электрохимической коррозии металлов. Катодными стимуляторами являются ионы металлов с переменной валентностью.

Скорость движения электролита.

Влияние скорости движения электролита на электрохимическую коррозию металлов имеет сложный характер.

Особенно сильно этот фактор влияет на коррозию металлов в нейтральных электролитах, протекающую с кислородной деполяризацией. Он облегчает диффузию кислорода и часто меняет характер процесса и его контролирующую стадию. Так, при коррозии железа и стали в водопроводной воде начальное увеличение скорости движения воды, облегчающее диффузию кислорода к поверхности корродирующего металла вследствие уменьшения толщины диффузионного слоя электролита, заметно повышает скорость коррозии. Дальнейшее увеличение скорости движения воды приводит к снижению скорости коррозии, вызываемому наступлением пассивности (образованием защитной пленки) при достаточно обильном поступлении кислорода. При очень больших скоростях движения воды вновь наблюдается увеличение скорости коррозии металла, обусловленное явлением механического (эрозионного и кавитационного) разрушения защитной пленки и самого металла.

В электролитах, затрудняющих или исключаящих наступление пассивности (например, морской воде), снижение скорости коррозии металлов с увеличением скорости движения электролита не наблюдается.

На коррозию металлов в кислых средах, которая протекает с водородной деполяризацией, скорость движения электролита оказывает меньшее влияние, чем в нейтральных средах.

Температура.

Температура оказывает в большинстве случаев значительное влияние на скорость электрохимической коррозии металлов, так как изменяет скорость диффузии, перенапряжение электродных процессов, степень анодной пассивности, растворимость деполаризатора (например, кислорода) и вторичных продуктов коррозии.

Неодинаковая температура отдельных участков металла конструкции (например, в котельных установках, в теплообменной аппаратуре) приводит к возникновению термогальванических коррозионных пар, в которых более нагретый участок металла является, как правило, анодом и подвергается усиленной коррозии.

Давление.

Основные причины ускоряющего влияния давления на электрохимическую коррозию металлов следующие: изменение растворимости газов, участвующих в коррозионном процессе, например ускорение коррозии стали в водных растворах при повышении давления воздуха, кислорода или углекислоты; облегчение процессов гидролиза растворенных в воде солей; появление механических напряжений в металле.

Контакт с другими металлами.

Два металла, находящиеся в контакте друг с другом и имеющие разные электродные потенциалы, образуют в электролите гальванический элемент, работа которого влияет на скорость коррозии каждого из этих металлов: коррозия более электроотрицательного металла обычно увеличивается, а коррозия более электроположительного металла ослабляется или иногда полностью прекращается.

Для основного металла при его коррозии в обычных условиях (растворении в активном состоянии) катодные контакты могут быть опасными, а анодные — защитными.

В условиях возможного наступления пассивности (в присутствии окислителя и при отсутствии активаторов) контакт с катодным металлом может обеспечить наступление пассивного состояния основного металла и значительно снизить при этом скорость его коррозии, то есть является катодным протектором. Контакт с анодным металлом в этих условиях затрудняет наступление пассивности основного металла, а если последний находится в пассивном состоянии, может его депассивировать, что приводит к увеличению его коррозии.

Внешние токи.

Коррозия металла (который в простейшем случае является двухэлектродной системой) в электролитах представляет собой электрохимический процесс, скорость которого в значительной степени определяется поляризацией анодного и катодного электродных процессов, то есть изменением их потенциалов под влиянием протекающего в данной гальванической системе тока, генерируемого в процессе коррозии.

Если через корродирующий металл пропускать постоянный электрический ток (анодного или катодного направления) от внешнего источника (например, гальванической батареи или аккумулятора), то есть поляризовать металл анодно или катодно, то будут наблюдаться такие же явления, как и при анодной или катодной поляризации, вызванной контактированием корродирующего металла с другим, более электроположительным или более электроотрицательным металлом. Для работы электродов на поверхности корродирующего металла безразлично, каким образом производится нагружение их током.

Поляризация внешним переменным током железа, олова, меди и цинка в различных средах увеличивает их коррозию. Наблюдаемый при этом материальный коррозионный эффект определяется суммарной скоростью катодных реакций, не связанных с разрядом собственных ионов этих металлов, в катодный полупериод переменного тока.

Электроотрицательные металлы (Al, Mg, Zr) коррозионно неустойчивы при их поляризации переменным током в галоидных средах, что связано с исключением возможности разряда собственных ионов этих металлов в катодный полупериод тока.

Поляризация переменным током металлов, склонных к пассивированию, как правило, затрудняет процесс пассивации вследствие периодического восстановления пассивирующих слоев на этих металлах в катодный полупериод тока.

Блуждающие токи.

Электрический ток, протекающий через электролит, в котором находится металлическая конструкция (например, в морской воде или во влажном грунте), влияет на скорость и характер распределения коррозионного разрушения, так как он попадает на металлическую конструкцию и затем стекает в электролит. Если электрический ток постоянный, то участки металла, где положительные заряды (катионы) выходят в электролит, являются анодами и подвергаются электрокоррозии — дополнительному растворению, пропорциональному этому току. Участки, где положительные заряды переходят из электролита в металл, являются катодами, на которых протекает катодный процесс, что в какой-то степени снижает скорость их коррозионного разрушения. Примером электрокоррозии металлов может служить местное коррозионное разрушение подземных стальных трубопроводов блуждающими постоянными токами.

Источниками блуждающих постоянных токов являются электрические железные дороги и трамваи, работающие на постоянном токе, гальванические установки, электрозаземление постоянного тока и другие.

Переменный блуждающий ток также коррозионно опасен, но в меньшей степени, чем постоянный.

Ультразвук.

При воздействии ультразвука на корродирующий в электролите металл этой системе сообщается большая механическая энергия и могут наблюдаться (при достаточной мощности налагаемого ультразвука) явления кавитации, сопровождающиеся местным электрическим разрядом (стенки кавитационных пузырьков несут положительный заряд, а капельки жидкости в них — отрицательный заряд) и местными перепадами температуры и давления.

Воздействие ультразвука на химические, в том числе и коррозионные процессы, связано не только с чрезвычайно сильным перемешиванием жидкой среды (особенно в режиме кавитации), но и с активацией молекул под воздействием кавитации и возникающих перепадов температуры и давления. Какую-то роль при этом могут играть и электрические явления.

Воздействие ультразвука на электрохимические процессы, включающие и процессы электрохимической коррозии металлов, складывается из целого ряда эффектов: 1) перемешивания, которое устраняет концентрационную поляризацию; 2) активационного воздействия на реагирующие частицы и внедрения их в двойной электрический слой (изменение состояния ионных атмосфер и гидратации частиц, преимущественная ориентация ионов и молекул); 3) влияния на переход электронов (за счет возбуждения электронных оболочек реагирующих частиц); 4) десорбционного и диспергирующего воздействия; 5) местного повышения температуры и давления; 6) создания механической напряженности. Преобладание одного или нескольких из перечисленных факторов, а также характер контроля коррозионного процесса определяют различные конечные эффекты воздействия ультразвука на корродирующую систему.

Ультразвук в режиме кавитации в какой-то мере приближается к облучению, вызывая радиационные эффекты (продукты радиолиза).

Облучение.

Радиоактивное излучение в ряде случаев значительно увеличивает скорость коррозии металлов, часто заметно не влияет на коррозионные процессы, а иногда даже оказывает защитное действие.

Основными составляющими радиоактивного излучения являются нейтроны, про-

тоны, дейтроны, α -частицы, β -частицы и γ -излучение. Радиационные эффекты сводятся к действию излучения на металлы, коррозионную среду и процесс их взаимодействия, то есть на электрохимическую коррозию металлов.

Действие излучения на металлы состоит в нарушении их кристаллической решетки при упругих столкновениях с ядрами атомов тяжелых металлов и при термических преобразованиях, что приводит к изменению ряда свойств: понижению пластичности и возрастанию сопротивления пластической деформации, росту электропроводности, ускорению процессов диффузии, инициированию фазовых превращений в металле.

Действие излучения на коррозионную среду (радиолиз) является процессом ионизации и возбуждения в результате поглощения энергии излучения, что изменяет химический потенциал коррозионной среды и приводит к распаду молекул на атомы и радикалы.

Радиолизный эффект облегчает протекание катодного процесса в результате образования окислителей-деполяризаторов. Облучение обычно сдвигает потенциал металла в положительную сторону при таком облегчении катодного процесса. Наличие окисной пленки и перемешивания уменьшает этот эффект.

Возможно и облегчение анодных реакций (окисление продуктов радиолиза воды, снижение перенапряжения ионизации металла), но этот эффект незначителен, когда анодная поляризация вообще мала.

Облучение интенсифицирует работу коррозионных микроэлементов, что имеет практическое значение для контактной коррозии металлов.

Деструктурирующий эффект может быть весьма значительным, заметно изменяя характер поверхности металла (возрастание диффузии и ионной проводимости в окисной пленке) вплоть до полной потери защитных свойств окисных пленок.

Фоторадиационный эффект, приводящий к образованию дополнительного количества носителей тока определенного типа, может ускорять коррозию металлов в результате облегчения катодного процесса или образования окислов р-типа, но может и замедлять коррозию металлов образованием окислов п-типа, снижая перенапряжение кислорода, то есть облегчая протекание анодного процесса, не связанного с разрушением металла. Вообще влияние этого эффекта незначительно.

Облучение, облегчая протекание катодного процесса, ускоряет коррозию железа в два-четыре раза и усиливает коррозию меди и ее сплавов в растворах кислот. На коррозию хромоникелевых сталей типа X18H9 облучение оказывает различное влияние, в том числе и пассивирующее действие продуктами радиолиза и уменьшение щелевой коррозии. Вообще эта сталь является наиболее устойчивой к влиянию излучения.

Таким образом, ускоряющее действие излучения на коррозионные процессы связано главным образом с влиянием деструктурирующего эффекта, ухудшающего защитные свойства окисных пленок в агрессивных средах (Al, Zr, Ti), и деполяризующим действием продуктов радиолиза (Fe, Cu). Наиболее устойчивыми к влиянию излучения из технических сплавов являются хромоникелевые стали.

Положение металла в периодической системе элементов.

Так как скорость электрохимической коррозии металлов является функцией многих факторов, положение металла в периодической системе элементов Д.И. Менделеева не характеризует однозначно его коррозионную стойкость, однако ряд закономерностей и периодически повторяющихся свойств можно проследить в этой системе и в отношении коррозионной характеристики металлов.

Наиболее коррозионно неустойчивые металлы находятся в подгруппах А I и II групп периодической системы элементов, это щелочные и щелочноземельные металлы.

Металлы подгрупп А, начиная со второй, склонны образовывать пассивные пленки или пленки труднорастворимых вторичных продуктов коррозии, защитные свойства

которых часто определяют коррозионную стойкость металлов. Способность пассивироваться у этих металлов в каждой подгруппе растет снизу вверх, то есть с уменьшением их атомного номера.

Коррозионная стойкость металлов подгрупп В в значительной мере определяется их термодинамической устойчивостью (которая растет в каждой подгруппе сверху вниз, то есть с увеличением их атомного номера) и реже образующимися защитными пленками.

Наиболее коррозионностойкие металлы находятся внизу группы VIII (Os, Ir, Pt) и в группе I В (Au).

Состояние поверхности металла.

Тонкая обработка поверхности (тонкая шлифовка, полировка), как правило, повышает коррозионную стойкость металлов, облегчая образование более совершенных и однородных пассивных и других защитных пленок, а также повышает предел коррозионной усталости. Это влияние сказывается главным образом в начальной стадии коррозии, пока не исчезает в результате коррозии металла его исходная поверхность, и имеет большое практическое значение в мягких условиях коррозии, например, при атмосферной коррозии металлов.

На гладкой полированной поверхности металла условия для капиллярной конденсации водяных паров при атмосферной коррозии менее благоприятны.

Грубая обработка увеличивает истинную поверхность и поверхностную энергию (за счет наклепа) металла, а также затрудняет формирование однородных защитных пленок.

Наиболее активна свежеработанная поверхность металла, на которой легко возникают коррозионные очаги. Для ее защиты применяют пассивирование в различных растворах, временные смазки и некоторые другие методы.

Кристаллографический фактор.

Кристаллическая структура металлов и наличие различных структурных дефектов сказываются на процессах растворения (коррозии) металлов.

Довольно часто наблюдается влияние кристаллографической ориентации на скорость коррозии металлов. Так, медный монокристаллический электрод, выточенный в форме шара, после анодного травления в растворах фосфорной и серной кислот принимает форму многогранника. При травлении металлографических шлифов на зернах с различной кристаллографической ориентировкой получают разные фигуры травления.

Установлено уменьшение скорости активного растворения металлов с увеличением плотности упаковки атомов в кристаллографической плоскости, в результате чего снижается поверхностная энергия и повышается энергия активации ионизации металла. Плотность упаковки атомов может также влиять на характер адсорбции на отдельных кристаллографических плоскостях. При образовании защитных пленок может иметь значение не только плотность упаковки кристалла, но и соответствие кристаллографической структуры поверхности металла и возникающей пленки. При большом несоответствии в пленке возникают механические напряжения, приводящие к ее разрушению. Иногда кристаллографическая ориентация оказывает влияние на механизмы протекания анодного и катодного процессов электрохимической коррозии металлов.

При коррозии металлов в первую очередь растворяются неупорядоченные атом, неполные ряды кристаллической решетки. Имеет также место различие травимости зерна и его границ, определяемое их полярностью (анодностью или катодностью) по отношению друг к другу.

Структурная гетерогенность сплавов и величина зерна.

Гетерогенность сложно влияет на коррозионную стойкость сплавов. Следует отметить следующие основные случаи:

1. Влияние анодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость зависит от характера распределения анодной фазы в сплаве:

а) если анодная фаза присутствует в незначительном количестве в виде равномерно распределенных включений, то при взаимодействии сплава с электролитом эти включения будут быстро вытравлены с поверхности и она станет более или менее однородной. В этом случае заметного влияния гетерогенности сплава на коррозионную стойкость не наблюдается;

б) если анодная фаза, содержащаяся в сплаве даже в относительно небольшом количестве, распределена так, что она непрерывно пронизывает весь сплав, то это приводит к ускорению коррозии: коррозия проникает в глубь металла, частицы катодной составляющей при этом выпадают, обнажая новые участки анодной составляющей. Этот случай избирательной коррозии часто наблюдается у двухфазных латуней, у которых разрушению подвергается β -фаза, расположенная по границам α -фазы;

в) если анодом является узкая зона границы зерна вследствие или обеднения в этой узкой зоне твердого раствора легирующим элементом, или образования непрерывной цепочки неустойчивой или затрудняющей образования защитной пленки новой фазы, или больших механических напряжений, возникающих при образовании избыточной фазы, то это приводит к интенсивной коррозии границ зерен, то есть межкристаллитной коррозии.

2. Влияние катодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость зависит от характера контроля коррозионного процесса:

а) если коррозионный процесс контролируется преимущественно перенапряжением катодной реакции (коррозия металлов в неокисляющих кислотах или энергично перемешиваемых нейтральных растворах), то катодные включения облегчают протекание катодного процесса, снижая его перенапряжение (в связи с увеличением катодной поверхности) и тем самым увеличивают скорость коррозии сплава;

б) если коррозионный процесс контролируется преимущественно диффузией катодного деполяризатора (коррозия металлов в неподвижных нейтральных растворах), то введение катодных примесей в особо чистые металлы приводит к увеличению путей диффузии деполяризатора, а следовательно, и скорости коррозии сплава; однако, начиная с некоторой степени катодной гетерогенности, соответствующей технической чистоте металла, наблюдается малое влияние катодной структурной составляющей на скорость процесса;

в) если имеет место катодный диффузионно-кинетический контроль протекания коррозионного процесса, то катодная структурная составляющая увеличивает скорость коррозии сплава, но в меньшей степени, чем при чисто кинетическом контроле (перенапряжением катодной реакции) процесса;

г) если коррозионный процесс протекает в условиях возможного пассивирования анодной фазы, то катодная структурная составляющая может дополнительной анодной поляризацией облегчить наступление пассивирования анодной фазы и тем самым сильно снизить скорость коррозии сплава.

Таким образом, электрохимическая гетерогенность сплава в зависимости от условий может или не влиять на коррозионную стойкость, или увеличивать, или уменьшать ее.

Опытные данные о коррозии ряда металлов и сплавов, в том числе и на железной основе, указывают на то, что величина зерна мало влияет на скорость коррозии. Исключение составляют случаи, когда на границе зерен металла условия таковы, что коррозия может приобрести межкристаллитный характер. Увеличение размеров зерна в этих случаях приводит к увеличению скорости межкристаллитной коррозии: общая протяженность границ у крупнозернистого металла меньше, чем у мелкозернистого, и,

следовательно, интенсивность коррозии на единицу длины границы зерна будет больше.

Механические факторы.

Металлические конструкции в процессе их эксплуатации часто подвергаются разрушению под совместным воздействием коррозионной среды и механических напряжений. По своему происхождению механические напряжения могут быть внутренними, возникающими в результате деформации или термообработки металла (например, закалки углеродистой стали), или внешними, вызванными приложенными извне нагрузками, а по своему характеру — постоянными или переменными; кроме того, металл может подвергаться истирающему или кавитационному воздействию.

Механические напряжения в зависимости от их распространенности принято подразделять на следующие виды:

- 1) напряжения первого рода (макроскопические) — уравнивающиеся в объемах, соизмеримых с размером детали;
- 2) напряжения второго рода (микроскопические) — уравнивающиеся в пределах отдельных элементов кристаллической структуры поликристаллов металла;
- 3) напряжения третьего рода (субмикроскопические) — уравнивающиеся в пределах элементов кристаллической решетки металла.

Механические напряжения оказывают большое влияние на коррозионное поведение металла, так как они:

- а) понижают термодинамическую устойчивость металла, сообщая ему дополнительную энергию;
- б) могут вызвать пластическую деформацию и фазовые превращения, например распад пересыщенного твердого раствора;
- в) нарушают сплошность защитных пленок на металлах;
- г) локализуясь, усиливают электрохимическую гетерогенность металла.

Рассмотрим воздействие на металл постоянных напряжений (коррозионное растрескивание). Вредное влияние на коррозионное поведение металлов оказывают растягивающие напряжения. Постоянные растягивающие напряжения (внешние или внутренние) увеличивают скорость общей коррозии металла примерно пропорционально их величине и часто ухудшают распределение коррозии (что более опасно), переводя ее из общей в местную, вызывая в частности коррозионное растрескивание.

Коррозионное растрескивание металлов под одновременным воздействием агрессивной коррозионной среды и растягивающих напряжений (главным образом первого рода) характеризуется образованием трещин в плоскостях, нормальных к направлению растягивающих напряжений. Коррозионные трещины могут при этом распространяться не только межкристаллитно, то есть по границам зерен, но и транскристаллитно, то есть перерезая отдельные кристаллиты. Коррозионному растрескиванию подвержены многие металлы: щелочная хрупкость металла паровых котлов, сезонное растрескивание деформированных латуней, растрескивание некоторых конструкционных и коррозионностойких, в частности аустенитных хромоникелевых сталей. Этот вид коррозионного разрушения вызывает особое беспокойство в связи с тенденцией применения в технике высокопрочных сталей, особенно склонных к коррозионному растрескиванию.

Коррозионно-механические трещины постепенно зарождаются на металлической поверхности под влиянием локализации анодного процесса и растягивающих напряжений в отдельных ее участках: неоднородностях структуры металла, дефектах защитной пленки, поверхностных дефектах (царапины, риски, риски от обработки, трещины).

Дальнейшее развитие коррозионных трещин происходит в результате совместного действия трех основных факторов, которые дополняют друг друга:

- 1) электрохимического — неоднородности структуры металла, дефекты защитных пленок, дно концентраторов напряжений являются активными анодами;

2) механического — неравномерность напряжений приводит к электрохимической неоднородности, на дне концентраторов напряжений усиливается анодный процесс; растягивающие напряжения вызывают также распад метастабильных фаз в металле с образованием новых фаз, играющих роль анодных участков и являющихся центрами зарождения трещин;

3) адсорбционного — облегчение образования трещин в поверхностном слое металла под расклинивающим воздействием адсорбирующихся из раствора поверхностно активных веществ.

В зависимости от условий в развитии трещин может преобладать один из перечисленных факторов. Скорость образования трещин может достигнуть значительных величин — 10 мм/ч. Со временем рост одной из трещин обгоняет рост других и приводит к механическому разрушению детали.

Коррозионное растрескивание часто усиливается при наводороживании металла. Водород, сегрегируя в областях максимальной механической напряженности, создает дополнительные напряжения в металле.

Рассмотрим воздействие на металл переменных напряжений (коррозионная усталость).

Переменные напряжения (растягивающие, первого рода), в том числе и знакопеременные напряжения, как известно, вызывают явление усталости металлов. Если переменные напряжения превышают величину предела усталости металла, то через некоторое число циклов переменных нагружений, которое тем меньше, чем больше напряжения, развиваются трещины усталости и деталь разрушается. Ниже определенного значения переменного напряжения (предела усталости) металл не разрушается даже при очень большом числе циклов, так как это напряжение является асимптотой для кривой усталости.

Многие детали машин подвергаются одновременному действию переменных напряжений и коррозионной среды. В качестве условного предела коррозионной усталости (выносливости) металла принимают максимальное механическое напряжение, при котором еще не происходит разрушение металла после одновременного воздействия установленного числа циклов N (чаще всего $N \approx 10^7$) переменной нагрузки и заданных коррозионных условий.

От коррозионной усталости сильно страдают валы гребных винтов, оси и штоки насосов, роторы, диски и лопатки турбин, рессоры, стальные канаты, охлаждаемые водой валки прокатных станков. Влияние коррозионной усталости значительно сильнее, чем сумма раздельных влияний коррозии и усталости.

Переменные напряжения совсем не вызывают усиления общей коррозии. Ускоренное разрушение деталей происходит в результате появления сетки микроскопических трещин, переходящих в крупную трещину коррозионной усталости, механизм зарождения и развития которой сходен с таковым при коррозионном растрескивании, но приходится только на периоды растягивающих напряжений. Трещины коррозионной усталости могут быть как транскристаллитного, так и межкристаллитного типа.

Рассмотрим истирающее воздействие на металл (коррозия при трении). Механическое истирающее воздействие на металл другого твердого тела при наличии коррозионной среды (например, зубьев шестерен, омываемых водой) или непосредственное воздействие самой жидкой или газообразной коррозионной среды (например, воды на гребные винты судов, насосы, трубы) приводит к ускорению коррозионного разрушения вследствие износа защитной пленки окислов или других соединений, образующихся на поверхности металла в результате взаимодействия со средой. К этому виду разрушения, называемого коррозией при трении, недостаточно устойчивы, например, серый чугун с повышенным содержанием углерода, оловянистые бронзы и некоторые другие

материалы.

Разновидностью коррозии металлов при трении является фреттинг-коррозия, которая отличается от коррозии при трении (коррозионного износа) тем, что возникает в таких местах, где не предусмотрена возможность свободного движения одной плоскости относительно другой, но где наблюдается вибрационное движение с микроскопической амплитудой (например, две поверхности деталей, плотно соединенных болтами). При этом становится возможным накопление продуктов разрушения. Наличие кислорода, следы которого уменьшают истирание, наоборот, увеличивают разрушение в результате фреттинга, который в присутствии кислорода рассматривается как фреттинг-окисление, или фреттинг-коррозия.

Коррозия при трении представляет собой два сопряженных процесса:

- 1) электрохимическое или химическое взаимодействие металла с агрессивной средой;
- 2) механический процесс износа поверхностных защитных пленок и самого металла под воздействием напряжений третьего рода.

Стойкость металлов к коррозии при трении в значительной степени зависит от их коррозионной стойкости.

Рассмотрим кавитационное воздействие на металл. При определенных гидродинамических условиях нарушается сплошность движущегося потока жидкости и образуются пузыри. Затем они сокращаются и исчезают. Это явление, протекающее в жидкостном потоке, называют кавитацией (от латинского слова *cavitas* — пустота).

При замыкании (быстром заполнении жидкостью) этих пузырей поверхность металла, контактирующая с жидкостью, подвергается гидравлическим ударам, которые создают пульсирующие напряжения и разрушают не только защитные пленки, но и структуру самого металла со скоростями, достигающими иногда до 75 мм/мин. Этот особый вид коррозии называют коррозионной кавитацией, которая приводит к образованию местных глубоких каверн на гребных винтах судов, в гидравлических аппаратах.

Особенностью этого вида разрушения по сравнению с обычной коррозионной усталостью является соизмеримость периодически напряженных участков с размерами отдельных кристаллов металла (напряжения второго рода). В связи с этим на кавитационную стойкость сплавов большую роль оказывают механическая прочность, структура и состояние границ зерен сплава.

1.3. Методы защиты от коррозии

Атмосферная коррозия.

Для защиты металлов от атмосферной коррозии широко применяют нанесение различных защитных неметаллических (смазки, лакокрасочные покрытия) и металлических (цинковых, никелевых, многослойных) покрытий или превращение поверхностного слоя металла в химическое соединение (окисел, фосфат), обладающее защитными свойствами.

Рациональными являются методы, воздействующие на контролируемые процессы влажной атмосферной коррозии:

- а) торможение анодного электродного процесса коррозии путем легирования стали легко пассивирующимися металлами (Cr, Al, Ti, Ni) или катодными добавками (Cu), облегчающими пассивирование стали в условиях атмосферной коррозии, или введением пассивирующих (окислительных) пигментов в лакокрасочные материалы и смазки (например, цинк-хроматного пигмента);

б) уменьшение слоя электролита на поверхности корродирующего металла путем уменьшения влажности (осушки) воздуха, затруднения конденсации влаги (например, отоплением помещений) и уменьшения загрязненности воздуха.

Для борьбы с атмосферной коррозией металлов широко используют замедлители коррозии: контактные (например, $NaNO_2$), наносимые на стальные изделия (обработкой их в водных растворах замедлителей), и летучие (например, нитриты, карбонаты и бензоаты дициклогексиламина и моноэтаноламина), обладающие высокой упругостью пара, которые применяются для защиты металлических изделий при их хранении и транспортировке в контейнерах или при упаковке в оберточные материалы.

Подземная коррозия.

Борьба с грунтовой коррозией подземных металлических сооружений осуществляется с помощью следующих методов:

- 1) нанесением защитных изолирующих покрытий;
- 2) электрохимической катодной защитой от внешнего источника постоянного тока или при помощи протекторов;
- 3) созданием искусственной среды, замедляющей развитие коррозии;
- 4) специальными методами укладки.

Противокоррозионные изолирующие покрытия являются основным, наиболее широко применяемым способом защиты подземных металлических сооружений от коррозии.

На трубопроводы, как правило, наносят битумные покрытия трех типов: толщиной 3 мм (нормальные), 6 мм (усиленное) и 9 мм (весьма усиленное). Применяются также покрытия на основе липких поливинилхлоридных и полиэтиленовых лент общей толщиной 0,3–0,6 мм, петролатумные, цементные и каменноугольно-песковые покрытия.

Весьма существенна стоимость защитных покрытий. Помимо стоимости, следует также учитывать экономию, достигаемую при применении защитного покрытия. Наиболее экономичным покрытием для противокоррозионной защиты трубопровода является поливинилхлоридное покрытие, хотя оно и не самое дешевое.

Для защиты подземных сооружений применение покрытий часто оказывается недостаточным. Тогда этот метод используется в сочетании с электрохимической катодной защитой, которая весьма экономична в комбинации с высококачественным защитным покрытием. Электрохимическая катодная защита осуществляется в двух вариантах:

- а) с использованием внешних источников тока (аккумуляторных батарей, выпрямителей, генераторов постоянного тока);
- б) с применением протекторов из металлов с электродным потенциалом более отрицательным, чем у стали (магний, цинк, алюминий или их сплавы).

Создание искусственной среды вокруг протяженных подземных металлических сооружений (например, магистральных трубопроводов) затруднено большим объемом работ и высокими транспортными расходами.

Специальные методы укладки используют для защиты подземных сооружений от воздействия грунта и грунтовых вод: трубопроводы и кабели размещают на неметаллических подкладках в специальном коллекторе или защитном кожухе из металла или железобетона.

Описанные выше методы защиты подземных металлических сооружений защищают их и от коррозии блуждающими токами, но в большинстве случаев они для этих целей являются недостаточными и для борьбы с блуждающими токами требуется применение специальных методов.

1. Борьба с утечкой токов для ее ограничения и снижения:

- а) уменьшением падения напряжения в рельсах трамваев, электрических железных дорог и метрополитена (уменьшением расстояния между тяговыми подстанциями,

увеличением числа отсасывающих пунктов, увеличением сечения рельсов, увеличением числа междурельсовых и междупутных соединителей);

б) повышением переходного сопротивления между токоносителем (рельсом, гальванической установкой) и землей (соответствующей пропиткой деревянных шпал, применением щебеночного балласта, надежной электроизоляции установок).

2. Дренажные установки, которые являются наиболее эффективным методом, отводят блуждающие токи из анодной зоны подземного сооружения в рельсовую сеть или на отрицательную шину тяговой подстанции. Прямой дренаж имеет двухстороннюю проводимость, поэтому он присоединяется только к отсасываемому пункту или к отрицательной шине тяговой подстанции. Поляризованный дренаж имеет проводимость в одном направлении и применяется в том случае, когда потенциал защищаемого сооружения по отношению к рельсам и земле положительный или знакопеременный. Усиленный дренаж представляет собой катодную установку, в которой отрицательный полюс присоединен к защищаемому подземному сооружению.

3. Токоотводы и секционирование при их комбинированном применении также являются эффективным методом защиты подземных сооружений от блуждающих токов.

При наличии устойчивых анодных зон на трубопроводе разрушение может быть перенесено на специальное заземление (токоотвод) с низким сопротивлением растеканию тока. Поступающий в трубопровод ток выходит в грунт через заземление, которое при этом разрушается.

Секционирование трубопроводов осуществляется с помощью изолирующих ставок, монтируемых на базе стандартного фланцевого соединения с использованием резиновой прокладки и текстолитовых втулок и шайб. Секционирование приводит к образованию распределенных катодных и анодных зон, число которых пропорционально количеству изолирующих фланцев.

В случае секционирования токоотводы устанавливаются вблизи изолирующей вставки для устранения вредного влияния обтекающего фланец блуждающего тока, уменьшенного по величине благодаря секционированию.

Наиболее эффективным средством защиты металлических конструкций от коррозии блуждающими переменными токами является метод поляризованных (присоединенных к защищаемому сооружению через полупроводниковые диоды) протекторов и дренажей; он дает возможность снять с корродирующих металлических конструкций анодный полупериод переменного тока и оставить на них катодный полупериод, который обеспечивает их катодную защиту.

В качестве заменителей металла в подземных сооружениях находят применение асбоцементные и железобетонные трубы. Весьма перспективно применение армированных пластмасс, в частности, стеклопластиков, приближающихся по своей прочности к стали.

Коррозия в расплавленных солях

Для защиты металлов от коррозии в расплавленных солях могут быть использованы следующие методы:

- 1) применение наименее агрессивных расплавов;
- 2) снижение содержания в применяемых солях вредных примесей;
- 3) применение замедляющих коррозию добавок (например, различных восстановителей, соды при достаточной раскисленности ванны);
- 4) максимальное снижение конвекционных потоков, облегчающих диффузию деполяризатора к поверхности корродирующего металла (например, путем изоляции поверхности соляной ванны, тепловые потери открытой поверхности которой достигают 30–35%);
- 5) применение электрохимической катодной защиты сталей от коррозии и обезуг-

лероживания.

Контактная коррозия. Для борьбы с контактной коррозией металлов используют следующие методы:

1. Во избежание опасных контактов — конструирование металлических сооружений без опасных анодных деталей или участков с неблагоприятным отношением их поверхности к катодной поверхности сооружения.

2. Электроизоляцию разнородных металлов в месте их контакта с помощью изолирующих прокладок (например, установка при клепке металлов прокладки из тиоколовой ленты или полиизобутилена, применение различных герметиков).

3. Нанесение на поверхность катодных металлов покрытий из металлов, не опасных с точки зрения контактной коррозии (например, цинкование, которое еще лучше осуществить на всей поверхности конструкции), или электроизолирующего покрытия, например, фосфатирование поверхности с последующей окраской.

4. Применение защитного (анодного) контакта, то есть присоединение к конструкции анодного протектора металла (например, цинка, магния или их сплавов), электродный потенциал и поверхность которого обеспечивают катодную поляризацию всех остальных металлов конструкции, то есть перевод их в катоды.

Эффективность защитного действия анодного контакта тем больше, чем отрицательнее электродный потенциал, меньше анодная поляризуемость и больше поверхность металла анодного протектора.

1.4. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости

1.4.1. Общие требования к проведению эксперимента

Основные требования к проведению эксперимента изложены в ГОСТ 9.905-82. Ниже перечислены основные требования к образцам, аппаратуре, реактивам и проведению испытаний.

При испытании возможно применение четырех типов образцов: плоские образцы (пластины), детали или сборочные единицы (узлы), макеты изделий или конструкций, изделия. Форму и размеры образцов выбирают в зависимости от цели испытаний.

Образцы должны воспроизводить основные качества изделий: материалы, их контакты, форму, технологию изготовления, состояние поверхности, вид, толщину и технологию получения покрытий.

Количество образцов на одно испытание должно быть не менее трех. Если при трех образцах не достигается требуемая согласно программе испытаний доверительная вероятность результатов испытаний, количество параллельно испытываемых образцов должно быть увеличено. Площадь поверхность всех образцов должна быть не менее 50 см².

Предпочтительны следующие размеры плоских образцов: 150 × 100 × 0,5–1,5; 100 × 50 × 0,5–1,5; 50 × 50 × 0,3–1,5 мм.

Способы изготовления образцов должны исключать механические и термические напряжения, нехарактерные для изделия.

Кромки образцов с покрытиями должны быть защищены, если программой испытаний не предусмотрены другие требования.

Для размещения образцов на испытательных стендах допускается сверлить отверстия на их углах или кромках.

Кромки образцов и края отверстий не должны иметь заусенцев.

Для маркировки образцов применяют клеймение или нанесение краски в местах, не влияющих на оценку испытаний, не характерных для реального объекта. Допускается применять ярлыки из коррозионно-стойкого материала с натесенной маркировкой.

Для подготовки коррозионной среды применяют химические реактивы квалификации ч.д.а. (чистота для анализа) и дистиллированную воду, если применение реактивов другой степени чистоты не предусмотрено в программе испытаний.

Камеры, емкости и другая испытательная аппаратура, а также приспособления для крепления образцов должны быть стойкими к воздействию коррозионной среды и не влиять на результаты испытаний, если это не предусмотрено программой испытаний.

Конструкция испытательной аппаратуры должна исключать попадание солнечного излучения и примесей, содержащихся в атмосфере, а также колебания температуры, влияющие на результаты испытаний, если это не предусмотрено программой испытаний.

Испытания проводят по программе, в которой должны быть указаны: описание испытуемого образца и контролируемых свойств, включая химический состав, структуру и другие свойства материалов; описание средств и технологических особенностей противокоррозионной защиты; цель испытаний (вид и точность информации, которая должна быть получена в результате испытаний); условия и режим испытаний с характеристикой всех существенных факторов химического и физического воздействия, последовательность и периодичность воздействия и измерений; методика обработки и оценки результатов испытаний.

При эксплуатационных испытаниях коррозионной средой является рабочая среда.

При лабораторных испытаниях воспроизводят реальные условия эксплуатации в зависимости от цели испытаний. Если целью является прогнозирование долговечности, воспроизводят все основные условия эксплуатации. Воздействующие факторы и способы воздействия должны соответствовать преимущественному применению материала в условиях эксплуатации. При наличии нескольких основных применений материала разрабатывают несколько режимов испытаний.

При ускоренных испытаниях с целью предварительной оценки коррозионной стойкости условия испытаний ужесточают по сравнению с реальными условиями эксплуатации, не допуская резких изменений механизма коррозии. При ускоренных испытаниях с целью контроля качества образца допускается ужесточать условия испытаний по сравнению с условиями эксплуатации, если по поведению образцов во время испытаний можно заключить о поведении материала в условиях эксплуатации.

Отношение объема жидкой среды к площади поверхности образцов должно соответствовать реальным условиям эксплуатации. Если это требование невыполнимо, то выбирают такое соотношение объема среды и поверхности образцов, при котором параметры, определяющие агрессивность среды, не могут существенно изменяться во время испытаний или предусматривают в программе испытаний обновление или корректировку среды по ходу испытания.

Не допускается одновременно испытывать в жидкой коррозионной среде в одном сосуде образцы из разного материала или образцы с разным покрытием, если это не предусмотрено программой.

Испытания образцов из различных материалов или с различными покрытиями в газовой среде допускаются в том случае, если все образцы подвергают одинаковому воздействию и их взаимное влияние исключено или если исследуют возможность такого влияния.

При испытаниях в условиях эксплуатации образцы из различных материалов или с различными покрытиями следует размещать так, чтобы избежать их взаимного влияния, если это не предусмотрено программой.

Образцы, если нет особой цели, размещают таким образом, чтобы они подвергались одинаковым химическим и физическим воздействиям. Если это требование невыполнимо, то образцы следует периодически менять местами.

Продолжительность испытания выбирают так, чтобы можно было однозначно оценить поведение образцов. Если для этого необходимо выявить ход коррозии в процессе испытания, то периодичность съёмов устанавливают в программе испытаний по геометрической прогрессии, например, 1, 3, 6, 12 часов, 1, 2, 4, 8 суток или 3, 6, 12 месяцев, 2, 4 года и так далее.

Перед испытанием металлические образцы обезжиривают органическими растворителями, если иное не предусмотрено программой. При этом допускается применять мягкие щетки, кисти, вату, целлюлозу. После обезжиривания допускается брать образцы только за торцы руками в хлопчатобумажных перчатках.

Перед началом испытаний контролируют состав и другие заданные параметры коррозионной среды.

Жидкие коррозионные среды, содержащие несмешиваемые компоненты, перед испытанием следует равномерно перемешивать, если в программе испытаний нет других указаний.

Обработку результатов испытаний проводят согласно ГОСТ 9.908 и оформляют отчет согласно стандартам, принятым в организации.

1.4.2. Показатели коррозионной стойкости

Показатели коррозионной стойкости могут быть количественными, полуколичественными (балльными) и качественными.

Коррозионную стойкость следует, как правило, характеризовать количественными показателями, выбор которых определяется видом коррозии и эксплуатационными требованиями. Основой большинства таких показателей является время достижения заданной (допустимой) степени коррозионного поражения металла в определенных условиях.

Показатели коррозионной стойкости, в первую очередь время до достижения допустимой глубины коррозионного поражения, во многих случаях определяют срок службы, долговечность и сохраняемость конструкций, оборудования и изделий.

Основные количественные показатели коррозии и коррозионной стойкости металла приведены в таблице 1.1. Для ряда коррозионных эффектов (интегральных показателей коррозии) приведены соответствующие им скоростные (дифференциальные) показатели коррозии.

Таблица 1.1: Основные количественные показатели коррозии и коррозионной стойкости

Вид коррозии	Коррозионный эффект (интегральный показатель коррозии)	Скоростной (дифференциальный) показатель коррозии	Показатель коррозионной стойкости
Сплошная коррозия	Глубина проникновения коррозии Потеря массы на единицу площади	Линейная скорость коррозии Скорость убыли массы	Время проникновения коррозии на допустимую (заданную) глубину Время до уменьшения массы на допустимую (заданную) величину
Коррозия пятнами	Степень поражения поверхности		Время достижения допустимой (заданной) степени поражения
Питтинговая коррозия	Максимальная глубина питтинга	Максимальная скорость проникновения питтинга	Минимальное время проникновения питтингов на допустимую (заданную) глубину

	Максимальный размер поперечника питтинга в устье Степень поражения поверхности питтингами		Минимальное время достижения допустимого (заданного) размера поперечника питтинга в устье Время достижения допустимой (заданной) степени поражения
Межкристаллитная коррозия	Глубина проникновения коррозии Снижение механических свойств (относительного удлинения, сужения, ударной вязкости, временного сопротивления разрыву)	Скорость проникновения коррозии	Время проникновения на допустимую (заданную) глубину Время снижения механических свойств до допустимого (заданного) уровня
Коррозионное растрескивание	Глубина (длина) трещин Снижение механических свойств (относительного удлинения, сужения)	Скорость роста трещин	Время до появления первой трещины Время до разрушения образца Уровень безопасных напряжений (условный предел длительной коррозионной прочности) Пороговый коэффициент интенсивности напряжений при коррозионном растрескивании
Коррозионная усталость	Глубина (длина) трещин	Скорость роста трещин	Количество циклов до разрушения образца Условный предел коррозионной усталости Пороговый коэффициент интенсивности напряжений при коррозионной усталости
Расслаивающая коррозия	Степень поражения поверхности отслоениями Суммарная длина торцов с трещинами Глубина проникновения коррозии	Скорость проникновения коррозии	—

Допускается использования наряду с приведенными показателями других количественных показателей, определяемых эксплуатационными требованиями, высокой чувствительностью экспериментальных методов или возможностью использования их для дистанционного контроля процесса коррозии, при предварительном установлении зависимости между основным и применяемым показателями. В качестве подобных показателей коррозии с учетом ее вида и механизма могут быть использованы: количество выделившегося и (или) поглощенного металлом водорода, количество восстановившегося (поглощенного) кислорода, увеличение массы образца (при сохранении на нем твердых продуктов коррозии), изменение концентрации продуктов коррозии в среде (при их полной или частичной растворимости), увеличение электрического сопротивления, уменьшение отражательной способности, коэффициента теплопередачи, изменение акустической эмиссии, внутреннего трения и другие.

Для электрохимической коррозии допускается использование электрохимических показателей коррозии и коррозионной стойкости.

При щелевой и контактной коррозии показатели коррозии и коррозионной стойкости выбирают по таблице в соответствии с видом коррозии (сплошная или питтинговая) в зоне щели (зазора) контакта.

Для одного вида коррозии допускается характеризовать результаты коррозионных испытаний несколькими показателями коррозии.

При наличии двух и более видов коррозии на одном образце (изделии) каждый вид коррозии характеризуют собственными показателями. Коррозионную стойкость в

этом случае оценивают по показателю, определяющему работоспособности системы.

При невозможности или нецелесообразности определения количественных показателей коррозионной стойкости допускается использовать качественные показатели, например, изменение внешнего вида поверхности металла. При этом визуальнo устанавливают наличие потускнения; коррозионных поражений, наличие и характер слоя продуктов коррозии; наличие или отсутствие нежелательного изменения среды и другие.

На основе качественного показателя коррозионной стойкости дают оценку типа: стоек — не стоек; годен — не годен и другие. Изменение внешнего вида допускается оценивать баллами условных шкал.

Допустимые показатели коррозии и коррозионной стойкости устанавливают в нормативно-технической документации на материал, изделие, оборудование.

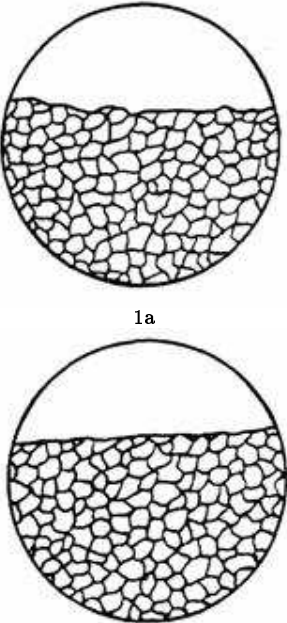
1.4.3. Металлографический метод оценки коррозионных поражений

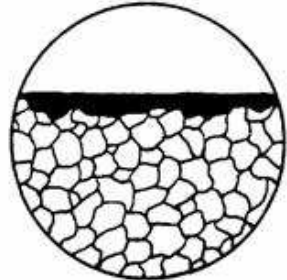
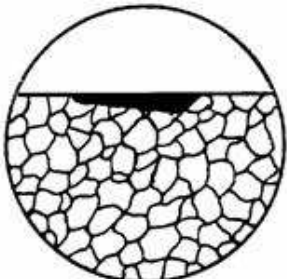
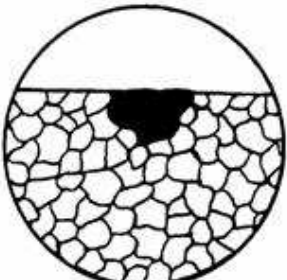
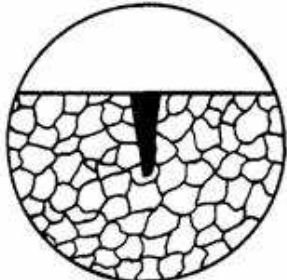
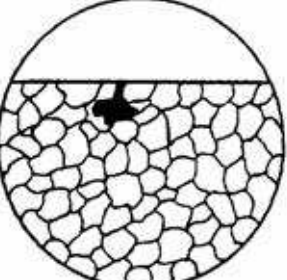
Метод основан на определении типа коррозии, формы коррозионного поражения, распределения коррозионного поражения в металлах, сплавах и защитных металлических покрытиях с помощью сравнения с соответствующими типовыми формами, а также измерения глубины коррозионного поражения на металлографическом шлифе.

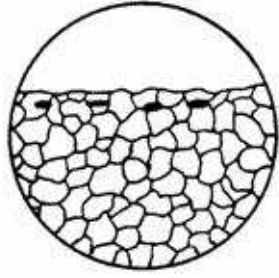
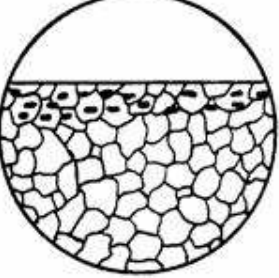

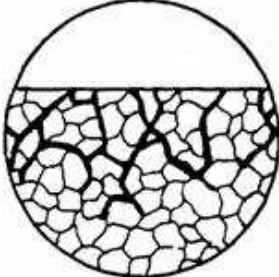
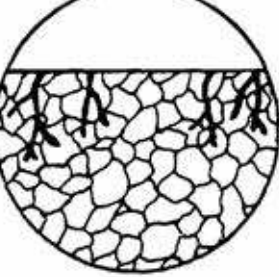
Образцы подготавливают и проводят эксперимент как описано в пункте 1.4.1. По полученному шлифу проводят оценку формы коррозионного поражения и типа коррозии согласно таблице 1.2. Также по таблице 1.3 определяют распределение коррозионного поражения. Глубину коррозионного поражения определяют на микрометаллографическом шлифе с помощью окулярной шкалы и микрометрического винта микроскопа.

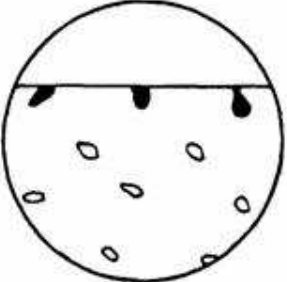
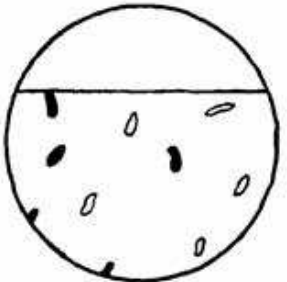
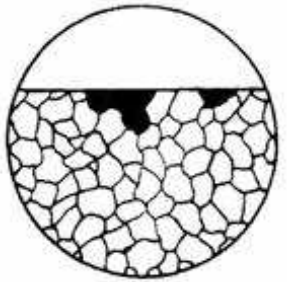
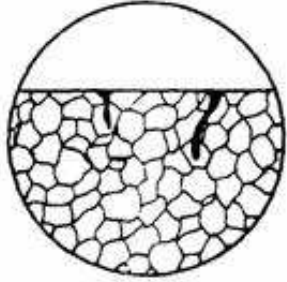
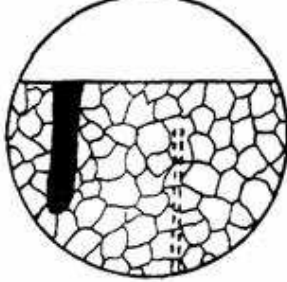
Полученные результаты оформляют согласно требованиям организации, определяемые ГОСТ 9.905.

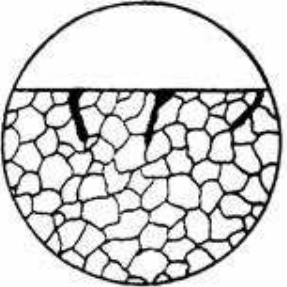
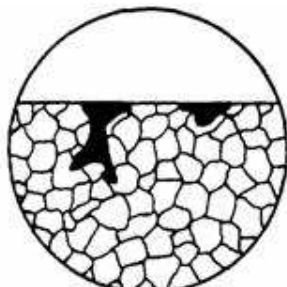
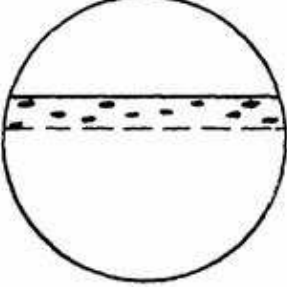
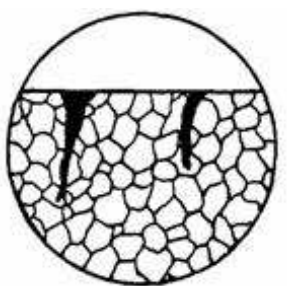
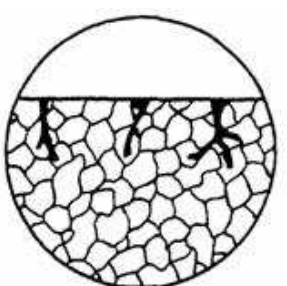
Таблица 1.2: Типы коррозии по приложению 2 ГОСТ 9.908-85.

Тип коррозии	Характеристика формы коррозионного поражения	Схема типичного вида коррозионного поражения
1	2	3
1. Сплошная (равномерная) коррозия	Формы коррозионного поражения 1а и 1б отличаются только неровностью поверхности. По изменению формы поверхности до и после коррозионного испытания выявляют наличие коррозии: она определяется изменением массы и размеров образцов до и после коррозионного испытания.	

1	2	3
	<p>Форма 1в может быть переходной между сплошной и избирательной коррозией, например, 10в, 10г и 10е. Тип коррозии может быть уточнен по изменениям ее формы в зависимости от времени воздействия коррозионной среды, а также по структуре металла.</p>	 <p>1в</p>
<p>2. Местная (неравномерная) коррозия</p>	<p>По форме соответствует сплошной коррозии, но отличается тем, что коррозии подвержена часть поверхности или коррозия протекает с разной скоростью на его отдельных участках</p>	<p>—</p>
<p>3. Коррозия пятнами</p>	<p>Мелкое коррозионное поражение неправильной формы; размер его площади в случае небольшого увеличения может превышать размер поля зрения</p>	 <p>3</p>
<p>4. Коррозионная язва</p>	<p>Коррозионное поражение глубиной приблизительно равной ширине</p>	 <p>4</p>
<p>5. Питтинговая коррозия</p>	<p>Коррозионное поражение глубиной значительно больше ширины</p>	 <p>5</p>
<p>6. Подповерхностная коррозия</p>	<p>Коррозионное поражение, характерное тем, что занимает на поверхности небольшую площадь и преимущественно сосредоточена под поверхностью металла</p>	 <p>6а</p>

1	2	3
	<p>Форма коррозионного поражения, отдельные зоны которого находятся под поверхностью и обычно не имеют заметного прямого выхода на поверхность</p>	 <p>66</p>
	<p>Форма коррозионного поражения, отдельные зоны которого находятся под поверхностью и обычно не имеют заметного прямого выхода на поверхность</p>	 <p>6b</p>
<p>7. Слоевая коррозия</p>	<p>Коррозионное поражение, внутренние слои которого включают зерна различного размера, различные фазы, включения, выделения и др.</p>	 <p>7</p>
<p>8. Межкристаллитная коррозия</p>	<p>Коррозионное поражение характерно наличием прокорродированной зоны вдоль границ зерен металла, причем может затрагивать границы всех зерен или только отдельных зерен</p>	 <p>8</p>
<p>9. Транскристаллитная коррозия</p>	<p>Коррозионное поражение характерно наличием большого количества транскристаллитных трещин</p>	 <p>9</p>

1	2	3
10. Избирательная коррозия	Коррозионное поражение, которому подвергнута определенная структурная фаза или компонент; если фаза образована эвтектикой, определяют, прокорродирована вся эвтектика или некоторая ее составляющая, например, цементит	 <p data-bbox="1225 501 1262 524">10а</p>
	Коррозионное поражение, которому подвергнута определенная фаза металла без прямого контакта с прокорродировавшей поверхностью. В этом случае определяют, корродируют ли фазы по границам зерен или внутри зерен основной структуры. Далее определяют, отличаются ли границы между корродирующими фазами от остальных границ (наличие фазы, трещин). Из этого заключают, проникает ли коррозионная среда по границам зерен или диффузией по всему объему зерен	 <p data-bbox="1225 844 1262 866">10б</p>
	Коррозионное поражение, которому подвергнуты только отдельные зерна, физическое состояние которых изменилось, например, вследствие деформации	 <p data-bbox="1225 1196 1262 1218">10в</p>
	Коррозионное поражение, которому подвергнуты только деформируемые части зерен, при этом образующаяся зона коррозионного поражения уже, чем одно зерно и проходит через несколько зерен. Одновременно определяют, не повлияла ли деформация на изменение структуры металла, например, переход аустенита в мартенсит	 <p data-bbox="1225 1541 1262 1563">10г</p>
	Коррозионное поражение в виде зоны с рядами выделенных включений; при этом определяют возможное изменение структуры в данной зоне	 <p data-bbox="1225 1886 1262 1908">10д</p>

1	2	3
	<p>Коррозионное поражение в виде широкой зоны вдоль границы зерна. Данная форма может быть временной и ее нельзя относить к межкристаллитной коррозии; она характерна тем, что не проникает в глубину металла. Более точно ее можно определить по изменениям формы поражения коррозией в зависимости от времени коррозионного воздействия и по выделению структурных частиц в корродирующем сплаве</p>	 <p>10e</p>
	<p>Коррозионное поражение, в результате которого образуется новая фаза металлического вида, обладающая способностью понижать стойкость металла</p>	 <p>10ж</p>
	<p>Коррозионное поражение, в результате которого изменяется химический состав фазы при сохранении ее формы и местоположения, например, графитизация пластин цементита в чугуне, обесцинкование латуни и др. В зоне этого изменения могут образовываться и другие продукты коррозии, например, окислы</p>	 <p>10з</p>
<p>11. Коррозия в виде редких трещин</p>	<p>Коррозионное поражение, в результате которого образуется глубокая, немного ветвистая трещина, широкая вблизи поверхности с постепенным переходом в незначительную ширину; трещина заполнена продуктами коррозии</p>	 <p>11a</p>
	<p>Коррозионное поражение в виде глубокой трещины незначительной ширины, исходящей из коррозионной язвы на поверхности; трещина может иметь ветвистую форму</p>	 <p>11б</p>

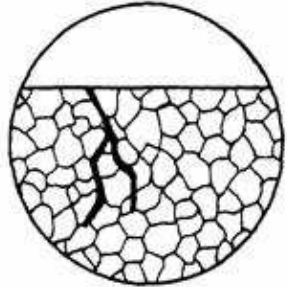
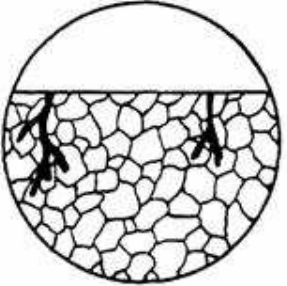
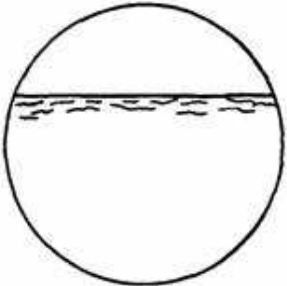
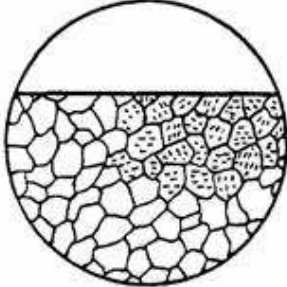
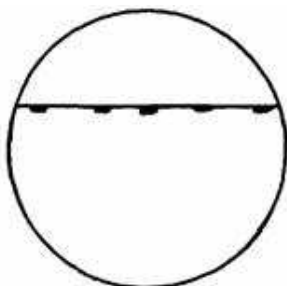
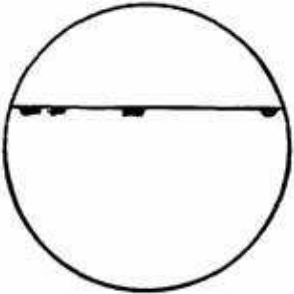
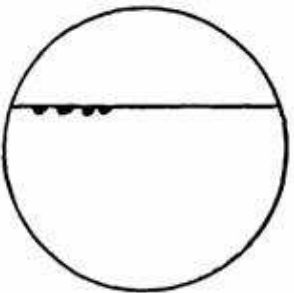
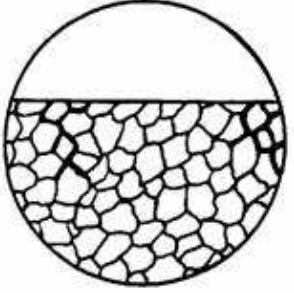
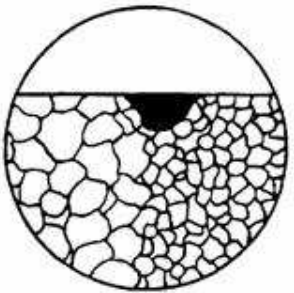
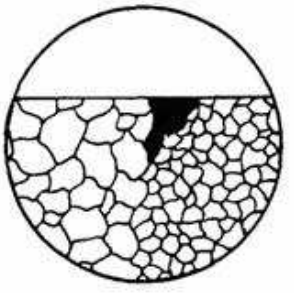
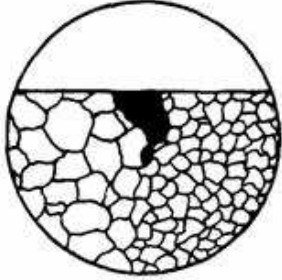
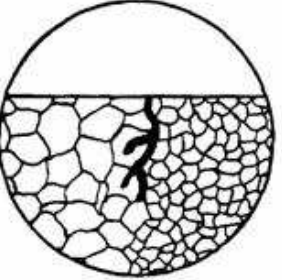
1	2	3
	<p>Коррозионное поражение, в результате которого образуется межкристаллитная трещина незначительной ширины при отсутствии продуктов коррозии. По сравнению с межкристаллитной коррозией имеет вид единичных (редких) трещин</p>	 <p>11б</p>
	<p>Коррозионное поражение, в результате которого образуется транскристаллитная трещина незначительной ширины со значительным разветвлением. По сравнению с транскристаллитной коррозией имеет вид единичных (редких) трещин. Некоторые трещины могут иметь тип частично транскристаллитного и частично межкристаллитного коррозионного поражения</p>	 <p>11r</p>
	<p>Коррозионное поражение, в результате которого образуются трещины незначительной ширины, имеющие вид нитей, преимущественно параллельные поверхности и создающие зону определенной глубины. Их нельзя относить к аналогичным трещинам, образующимся вследствие деформации или плохой обработки образца</p>	 <p>11д</p>
	<p>Коррозионное поражение в виде мелких преимущественно коротких трещин внутри отдельных зерен. Трещины могут образоваться, например, вследствие действия молекулярного водорода, большого напряжения, коррозии определенной фазы</p>	 <p>11e</p>

Таблица 1.3: Распределение коррозии по приложению 3 ГОСТ 9.908-85.

Распределение коррозионного поражения	Характеристика распределения коррозионного поражения	Схема типового распределения коррозионного поражения
1	2	3
<p>1. Равномерно распределенное коррозионное поражение</p>	<p>—</p>	 <p>1</p>

1	2	3
2. Неравномерно распределенное коррозионное поражение	—	 <p style="text-align: center;">2</p>
3. Коррозионное поражение в виде скоплений	—	 <p style="text-align: center;">3а</p>
	—	 <p style="text-align: center;">3б</p>
4. Коррозионное поражение на границе двух структур	Корродируют обе структуры	 <p style="text-align: center;">4</p>
	Корродирует только одна структура	 <p style="text-align: center;">5а</p>

1	2	3
	<p>Корродирует только одна структура</p>	 <p>56</p>
	<p>Корродирует только узкая зона вдоль границы</p>	 <p>6</p>

1.5. Протокол испытаний

1. Подготовка образца для испытаний.

Материал образца:

Сталь Ст.3.

Размеры:

$$H = 40,0 \text{ мм};$$

$$W = 15,0 \text{ мм};$$

$$B = 0,8 \text{ мм};$$

$$D = 2,5 \text{ мм}.$$

Площадь образца:

$$S = 2 \cdot H \cdot W + 2 \cdot H \cdot B + 2 \cdot W \cdot B + \pi \cdot D \cdot B - 2 \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} = \\ 2 \cdot 40,0 \cdot 15,0 + 2 \cdot 40,0 \cdot 0,8 + 2 \cdot 15,0 \cdot 0,8 + 3,14 \cdot 2,5 \cdot \\ 0,8 - 2 \cdot \frac{3,14 \cdot 2,5^2}{4} = 1284,47 \text{ мм}^2.$$

Масса образца до проведения испытаний:

$$m_1 = 7,52128 \text{ г}.$$

2. Подготовка агрессивной среды для испытаний.

В качестве агрессивной среды выбираем 3%-ный раствор NaCl. Плотность раствора при температуре 20°C $\rho = 1,02 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

3. Проведение испытаний.

Проводим испытание сроком в $t = 7$ суток.

4. Измерение массы образца после испытаний.

$$m_2 = 7,51346 \text{ г}.$$

5. Определение изменения массы образца.

$$\Delta m = m_1 - m_2 = 7,52128 - 7,51346 = 0,00782 \text{ г}.$$

6. Определение потерь от коррозии.

$$M_K = \frac{\Delta m}{S \cdot t} = \frac{0,00782 \text{ г}}{1284,47 \text{ мм}^2 \cdot 7 \text{ сут}} = 8,70 \cdot 10^{-7} \frac{\text{г}}{\text{мм}^2 \cdot \text{сут}}.$$

7. Определение скорости коррозии.

$$V_K = \frac{M_K}{\rho} \cdot 365 = \frac{8,70 \cdot 10^{-7} \frac{\text{г}}{\text{мм}^2 \cdot \text{сут}}}{1,02 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{мм}^3}} \cdot 365 \frac{\text{сут}}{\text{год}} = 0,31 \frac{\text{мм}}{\text{год}}$$

8. Определение коррозионной стойкости образца.

Согласно приведенной ниже классификации выбираем балл коррозионной стойкости материала равным 6.

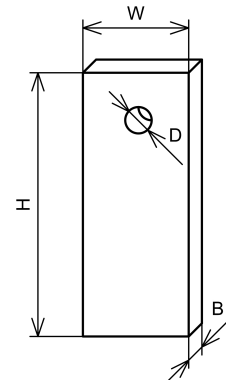


Таблица 1.4: Шкала коррозионной стойкости металлов

Группа	Характеристика	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
		От 0,001 до 0,005	2
2	Весьма стойкие	От 0,005 до 0,01	3
		От 0,01 до 0,05	4
3	Стойкие	От 0,05 до 0,1	5
		От 0,1 до 0,5	6
4	Пониженно-стойкие	От 0,5 до 1,0	7
		От 1,0 до 5,0	8
5	Малостойкие	От 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	Более 10,0	10

Примечание. При скорости коррозии металлов от 0,5 мм/год и выше оценка коррозионной стойкости производится по группам, а ниже 0,5 мм/год — по баллам стойкости.

9. Результаты испытаний.

Полученные результаты испытаний сведем в таблицу:

Таблица 1.5: Результаты испытаний

№ образца	Материал	Коррозионная среда	Масса образца		Изменение массы	Потери от коррозии	Скорость коррозии	Коррозионная стойкость
			до испытания	после испытания				
1	Сталь Ст.3	3%-ный р-р NaCl	7,52128	7,51346	0,00782	$8,70 \cdot 10^{-7}$	0,31	Балл 6

1.6. Контрольные вопросы

Для успешного выполнения лабораторной работы рекомендуется подготовить ответы к следующим вопросам:

Что такое коррозия? Что такое эрозия? Что такое ржавление? Какие существуют виды потерь от коррозии (дать пояснение)? Что такое химическая коррозия? Что такое электрохимическая коррозия? Что такое газовая коррозия? Что такое атмосферная коррозия? Что такое жидкостная коррозия? Что такое подземная коррозия? Что такое биокоррозия? Что такое структурная коррозия? Что такое коррозия внешним током? Что такое коррозия блуждающими токами? Что такое контактная коррозия? Что такое щелевая коррозия? Что такое коррозия под напряжением? Что такое коррозионная кавитация? Что такое коррозия при трении? Что такое фреттинг-коррозия? Что такое сплошная (равномерная) коррозия? Что такое местная (неравномерная) коррозия? Что такое коррозия пятнами? Что такое коррозионная язва? Что такое питтинговая коррозия? Что такое подповерхностная коррозия? Что такое слоевая коррозия? Что такое межкристаллитная коррозия? Что такое транскристаллитная коррозия? Что такое избирательная коррозия? Что такое жаростойкость? Какова основная реакция, протекающая при химической коррозии? Каковы основные окислительные компоненты агрессивной среды? Из каких этапов состоит процесс электрохимической коррозии (дать пояснение)? Почему скорость коррозии со временем снижается?

В качестве дополнительного материала рекомендуется подготовиться к развернутому ответу по следующим темам:

- Химия (электрохимия) коррозионных процессов.
- Влияние различных факторов на протекание коррозии.

- Виды защиты от коррозии, способы выполнения, механизмы осуществления защиты.
- Методика проведения эксперимента.