

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МОРСКОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СУДОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Методические указания
к лабораторным работам

Санкт-Петербург
2005

В методических указаниях даны основные термины и понятия по теме «Коррозия металлов», рассматриваются классификация коррозионных процессов, основные факторы, влияющие на скорость коррозии различных металлов и особенности коррозионных сред, в которых происходит эксплуатация металлических конструкций в судостроении.

Предназначены для студентов всех специальностей Санкт-Петербургского государственного морского технического университета.

ГРИГОРЬЕВА
Нина Дмитриевна

ДАНИЛОВСКАЯ
Лора Петровна

ТАЛАНОВА
Эльвира Исаковна

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СУДОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Методические указания
к лабораторным работам

Ответственный редактор *Э.И.Таланова*

Редактор *Т.А.Канн*

Корректор *Е.В.Шорикова*

1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металла под химическим, биохимическим и электрохимическим воздействием окружающей среды. Коррозия – гетерогенный процесс, протекающий на границе раздела *металл–электролит* или *металл–газ*.

Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в окружающей среде. Большинство металлов (кроме небольшой группы «благородных металлов» – Au, Pt, Ag и т.д.) находятся в природе в связанном состоянии в виде оксидов, солей, входящих в состав руд. Процесс выплавки металлов из руд требует большой затраты энергии (химической, электрической, тепловой) и сопровождается увеличением свободной энергии Гиббса ($\Delta G > 0$). Это обуславливает термодинамическую неустойчивость металлов. Процесс же перехода металла в оксиды (соли) или другие соединения сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) и является самопроизвольным процессом.

Коррозия наносит большой материальный ущерб. Потери от коррозии складываются из стоимости оборудования, вышедшего из строя из-за коррозии, простоя оборудования, его ремонта, средств на защиту от коррозии, безвозвратных потерь металлов и т.д.

Коррозионные процессы различают:

- по характеру коррозионных разрушений;
- по характеру коррозионной среды;

- по механизму протекания, т.е. по механизму взаимодействия металла со средой – химическая, биохимическая, электрохимическая коррозия.

Классификация коррозии по характеру коррозионных разрушений (рис.1):

- 1 – сплошная (общая) – сталь в атмосферных условиях;
- 2 – пятнами – латунь в морской воде;
- 3 – язвенная – сталь в грунте;
- 4 – точечная (питтинговая) – нержавеющая сталь в морской воде;
- 5 – межкристаллитная – коррозия, развивающаяся по границам кристаллов металлов, образующих сплав (коррозия легированных сталей в некоторых условиях);
- 6 – транскристаллитная – развивается через тело кристаллов, образующих сплав (коррозия сплавов магния и алюминия в атмосферных условиях или в воде);
- 7 – избирательная (селективная) – разрушается один компонент сплава (обесцинкование латуни – сплава меди и цинка, см. пример на с.9).

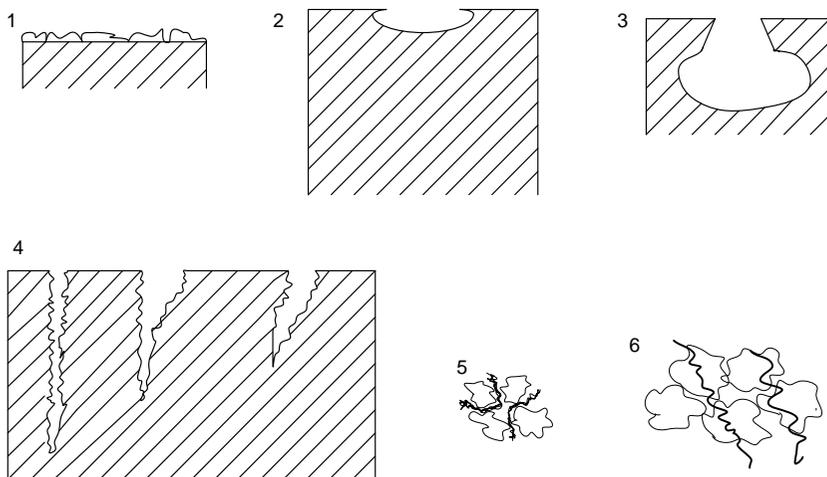


Рис.1. Характер коррозионных разрушений:
1 – сплошная коррозия; 2 – коррозия пятнами; 3 – язвенная коррозия; 4 – точечная коррозия; 5 – межкристаллитная коррозия; 6 – транскристаллитная коррозия

Классификация коррозии по характеру коррозионной среды:

1) газовая коррозия – коррозия металлов в газах; опасна, как правило, при высоких температурах (окисление металла при нагревании);

2) коррозия в неэлектролитах – коррозия в жидких органических средах (бензин, керосин, масла);

3) атмосферная коррозия – коррозия металлов в естественной воздушной атмосфере;

4) коррозия при полном погружении в электролит – коррозия сооружений и оборудования, полностью находящихся в воде;

5) коррозия при неполном погружении в электролит – коррозия судов, морских сооружений;

6) грунтовая (почвенная коррозия) – коррозия трубопроводов, подземных коммуникаций;

7) биологическая коррозия – коррозия металлов в почвах, в морской воде под воздействием биологических организмов;

8) контактная коррозия – коррозия, возникающая при контакте двух разнородных металлов;

9) щелевая коррозия – коррозия металлов в узких зазорах, щелях (коррозия в резьбовых, фланцевых соединениях);

10) коррозия под воздействием блуждающих токов (коррозия подземных трубопроводов);

11) коррозия под напряжением; протекает при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений;

12) коррозия при трении (коррозионная эрозия) – возникает под действием коррозионной среды и трения;

13) коррозионная кавитация – возникает при одновременном коррозионном и ударном воздействии внешней среды;

14) фреттинг-коррозия – протекает при колебательном перемещении поверхностей относительно друг друга в коррозионной среде.

Скорость коррозии оценивают с помощью следующих показателей:

- по изменению массы металла, растворившегося с единицы поверхности S за единицу времени t (массовый показатель):

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (\text{г/м}^2 \cdot \text{год});$$

- по глубине проникновения коррозионного разрушения (глубинный показатель): $\Pi = \frac{K_m \times 8760}{1000 \times \rho}$ (мм/год);

- по объему поглощенного или выделившегося при коррозии газа (объемный показатель): $K_{\text{объемн}} = \frac{V}{St}$ (см³/см²·ч);

- по плотности тока, соответствующего скорости коррозионного процесса (токовый показатель):

$$i_{\text{кор}} = K_m \times \frac{B}{A} \times 26,8 \times 10^{-4} \quad (\text{мА/см}^2) \text{ или } (\text{А/м}^2),$$

где ρ – плотность металла, г/см³; 8760 – число часов в году; B – валентность металла; A – атомная масса металла; 26,8 Ф – число Фарадея, А·ч.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Наиболее распространенным видом коррозии является электрохимическая коррозия, которая протекает при контакте металлов с водными растворами электролитов – морской и речной водой, почвенной и атмосферной влагой и т.д. На границе раздела *металл–электролит* возникает разность потенциалов (стационарный потенциал), от величины которой зависит скорость окисления металла и восстановления окислителя коррозионной среды.

Отличительными признаками электрохимической коррозии являются:

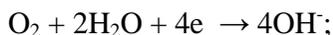
- протекание в растворах электролитов;
- зависимость скорости коррозии от электродного потенциала металла в данной коррозионной среде;
- возникновение электрического тока;
- многостадийность процесса.

Электрохимическая коррозия протекает, как минимум, в три стадии.

1. Окисление металла $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$.

2. Восстановление окислителя коррозионной среды зависит от характера коррозионной среды:

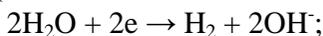
а) в нейтральных средах (морская, речная, водопроводная вода, атмосферные условия, почва) окислителем является кислород O_2 , который восстанавливается по реакции



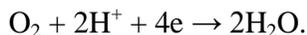
б) в кислых средах окислителем является ион H^+ :



в) в щелочных средах окислителем является вода:



г) в слабокислых средах в присутствии кислорода может протекать реакция



Таким образом, коррозия может протекать либо с поглощением кислорода (а,г), либо с выделением водорода (б,в).

3. Образование продуктов коррозии (чаще всего оксидов и гидроксидов).

Продукты коррозии довольно часто пассивируют металл. Пассивация – это замедление коррозии благодаря формированию на поверхности металла защитной пленки из продуктов коррозии. Они являются барьером между металлом и окружающей средой. Пленки обладают защитным действием, если они сплошные, обладают хорошей адгезией (сцеплением) к поверхности металла и химически стойки в данной среде.

Самый распространенный и важный пассиватор – кислород. Таким образом, кислород влияет на скорость коррозии в двух направлениях: с одной стороны он ускоряет коррозию как мощный окислитель, с другой – пассивирует металл.

Наиболее склонны к пассивации титан, нержавеющая сталь и алюминий.

3. ТЕОРИИ КОРРОЗИИ

В настоящее время существуют две теории электрохимической коррозии.

1. Теория микрокоррозионных элементов.
2. Кинетическая теория сопряженных реакций.

Теория микрокоррозионных элементов. По этой теории на поверхности сплавов и технических металлов при соприкосновении с электролитом возникает электрохимическая гетерогенность (неоднородность), т.е. участки с разными электродными потенциалами. В результате этого вся поверхность металла покрывается короткозамкнутыми микрокоррозионными элементами, которые действуют по принципу гальванического элемента (рис.2). При этом участки с меньшим значением потенциала φ_a являются **анодными**, и на них протекает анодная реакция – окисление металла. Участки с большим значением потенциала φ_k являются **катодными**, на них происходит восстановление окислителя коррозионной среды. Электроны перетекают от анодных участков к катодным по металлу, а в электролите происходит диффузия ионов.

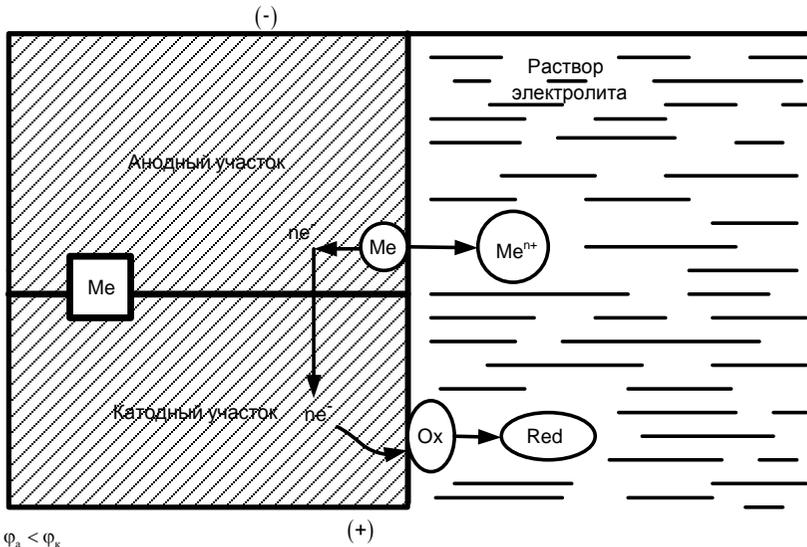
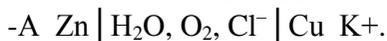


Рис.2. Возникновение микрокоррозионных элементов при электрохимической коррозии: -А : $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$;
+К : $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$

Причинами электрохимической неоднородности поверхности металла могут быть:

- наличие примесей в металле (пример 1);
- структурная неоднородность сплава (пример 2);
- нарушение целостности оксидных пленок (пример 3);
- неоднородная аэрация (пример 4);
- неоднородная обработка поверхности металла;
- неоднородность внутренних напряжений;
- неоднородность электролита;
- неравномерные физические условия (перепад температур, освещенность).

Пример 1. Коррозия латуни в морской воде. Структурная неоднородность латуни (сплавы меди, содержащие до 45% цинка) приводит к обесцинкованию, т.е. к окислению цинка, который является анодным компонентом по отношению к меди ($\varphi^{MB}(\text{Zn}) < \varphi^{MB}(\text{Cu})$). Возникает микрокоррозионный элемент:



Анодная реакция:



Катодная реакция:



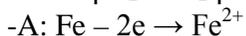
Суммарная реакция (образование продукта коррозии):



Чугуны (сплавы железа и более 2% углерода) подвергаются графитизации, т.е. окислению железа, в результате чего чугун обогащается углеродом.

Пример 2. Коррозия углеродистой стали в атмосферных условиях. Углеродистая сталь представляет собой смесь микрочастиц химического соединения железа с углеродом Fe_3C (цементит) и смеси железа с углеродом (перлит). В атмосферных условиях на поверхности стали конденсируется вода, образуя тонкую пленку, в которой растворяются различные оксиды и кислород, т.е. образуется электролит. В результате соприкосновения цементита и перлита с этим электролитом возникают электродные потенциа-

лы, при этом $\varphi(\text{Fe}) < \varphi(\text{Fe}_3\text{C})$, что приводит к образованию микрокоррозионного элемента (рис.3):



Первичный продукт коррозии железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ затем окисляется, образуя вторичный продукт – ржавчину $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

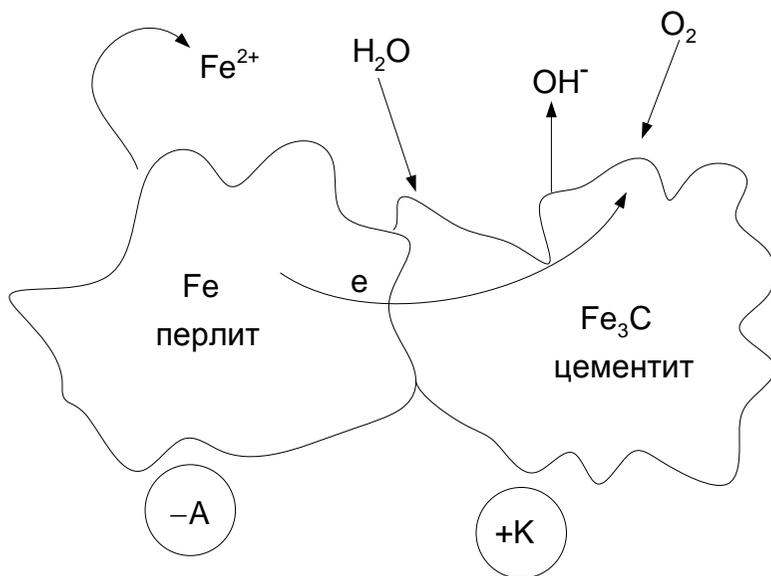
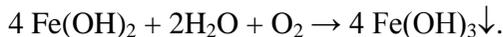
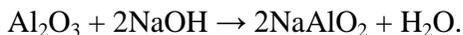
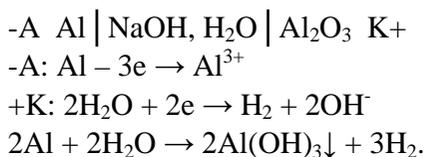


Рис.3. Возникновение микрокоррозионного элемента на поверхности стали

Пример 3. Коррозия алюминия в щелочной среде. Поверхность металлического алюминия покрыта сплошной оксидной пленкой, которая под действием щелочи частично растворяется (рис.4):



В результате в пленке образуются поры, которые будут являться анодными участками, а частички Al_2O_3 – катодными участками, так как $\varphi(\text{Al}) < \varphi(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Возникает микрокоррозионный элемент



Поскольку гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами, протекает следующая реакция:

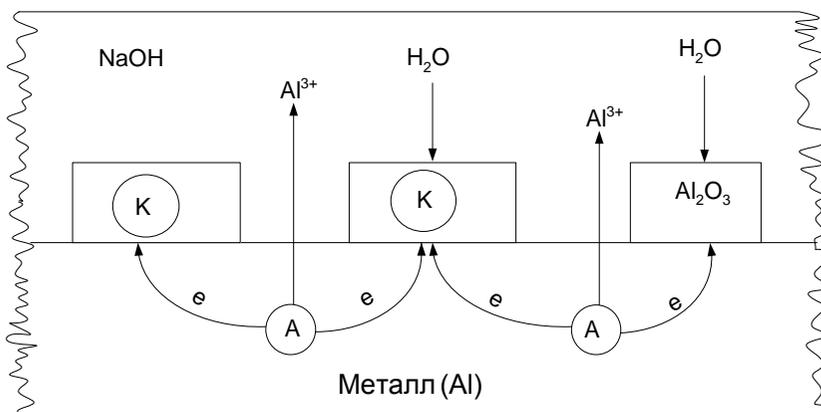
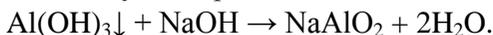


Рис.4. Возникновение микрокоррозионных элементов на поверхности алюминия

Пример 4. Коррозия металлов в условиях дифференциальной аэрации, т.е. в условиях неодинакового поступления кислорода к различным участкам поверхности металла. Такая коррозия часто протекает в щелях, зазорах, трещинах, под каплями влаги и т.д. Рассмотрим коррозию стали, возникающую под каплей морской воды, находящейся на поверхности металла (рис.5). Так как в центре капли концентрация кислорода меньше, чем на перифе-

рии, то участки под центром капли будут анодными, а по периметру капли – катодными.

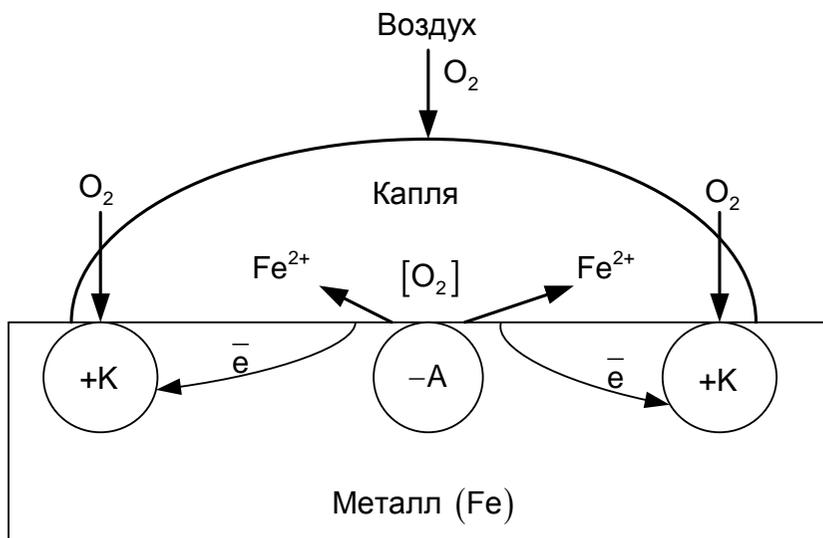


Рис.5. Возникновение микрокоррозионных элементов в условиях дифференциальной аэрации

Рассмотренные примеры показывают, что с помощью теории микрокоррозионных элементов можно объяснить протекание коррозии технических металлов и сплавов, т.е. тех случаев, когда имеется электрохимическая разнородность поверхности. Коррозию химически чистых металлов объясняет кинетическая теория сопряженных реакций.

Кинетическая теория исходит из того, что металлы термодинамически неустойчивы в окружающей среде, а поэтому коррозия может протекать и при отсутствии электрохимической разнородности. При этом окисление металла и восстановление окислителя может протекать в одной точке, чередуясь во времени. Для протекания электрохимической коррозии необходимо присутствие в среде окислителя, потенциал которого больше потенциала металла: $\varphi_{\text{мет}} < \varphi_{\text{окисл}}$. Например, цинк корродирует в кислой сре-

де, так как $\varphi(\text{Zn}) < \varphi(\text{H}^+)$. Медь не корродирует в кислоте, так как $\varphi(\text{Cu}) > \varphi(\text{H}^+)$.

Таким образом, кинетическая теория является обобщающей теорией электрохимической коррозии.

4. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Скорость коррозии зависит от многих факторов, которые делятся на внутренние и внешние.

Внутренние факторы коррозии. Характеристикой склонности металла к электрохимической коррозии является его стандартный равновесный потенциал, положение металла в периодической системе Д.И.Менделеева, чистота металла или сплава, величина зерен, термическая или механическая обработка металла, склонность к пассивации и т.д. Так, чем меньше величина равновесного потенциала, тем больше склонность металла к коррозии: $\varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$ – железо корродирует во многих средах; $\varphi(\text{Au}^+/\text{Au}) = +1,68 \text{ В}$ – золото (благородный металл) не корродирует).

Однако существует группа очень активных, но коррозионно-стойких металлов (Al, Ti и др.). Их стойкость обусловлена большой склонностью к пассивации. На их поверхности образуются защитные оксидные пленки (на алюминии – Al_2O_3 , на титане – TiO_2). Коррозионная стойкость других металлов также повышается благодаря пассивации.

На устойчивость металла к коррозии оказывает влияние чистота металла: наличие примесей чаще всего ее снижает. Большинство сплавов более подвержены коррозии, чем чистые металлы. Тщательная обработка поверхности (полировка, шлифовка) повышает устойчивость металла, облегчает формирование более совершенных и однородных пленок. На гладкой поверхности условия для конденсации водяных паров менее благоприятны, чем на

шероховатой. Шероховатая поверхность увеличивает истинную поверхность металла, затрудняет формирование защитных пленок.

Влияет на скорость коррозии и наличие внутренних напряжений. На напряженных участках разрушаются защитные пленки и ухудшаются условия их формирования. Большое влияние на скорость коррозии оказывают также структура сплава, строение кристаллической решетки и т.д.

Внешние факторы коррозии. К внешним факторам коррозии относятся факторы, связанные с составом коррозионной среды, рН, температурой, скоростью движения коррозионной среды и т.д.

1. *Зависимость скорости коррозии от концентрации водородных ионов (рН).*

Все металлы по характеру зависимости скорости коррозии от рН можно разбить на несколько групп (рис.6):

а) благородные металлы (Au, Pt, Ag), устойчивые в кислых, нейтральных и щелочных средах;

б) металлы, нестойкие в кислых средах, малостойкие в нейтральных и стойкие в щелочных средах – Mg, Fe, Mn. Это объясняется свойствами оксидных пленок, которые хорошо растворяются в кислотах и не растворяются в щелочах;

в) металлы нестойкие как в кислых, так и в щелочных средах (амфотерные металлы) – Al, Zn, Pb, Sn и т.д.;

г) металлы нестойкие в кислых средах, стойкие в нейтральных и щелочных средах (Ni, Co).

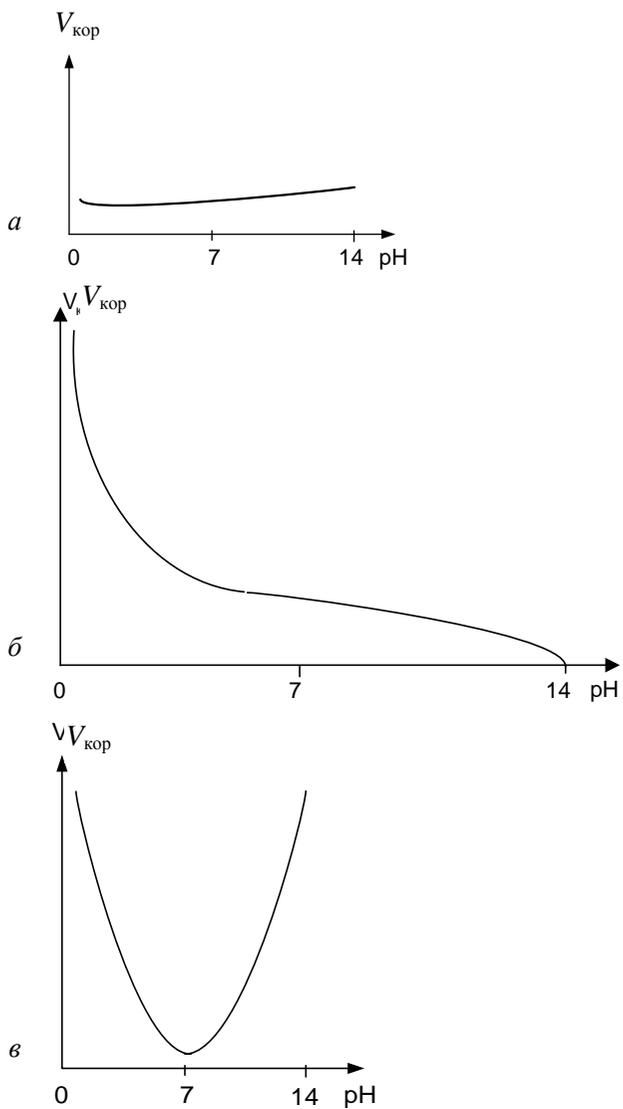


Рис.6. Зависимость скорости коррозии металлов от pH коррозионной среды: *a* – благородные металлы; *б* – Mg, Fe, Mn; *в* – амфотерные металлы

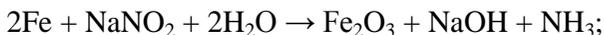
2. Зависимость скорости коррозии от состава коррозионной среды.

В коррозионной среде могут присутствовать вещества, усиливающие коррозию (они называются активаторами) и замедляющие ее (замедлители коррозии).

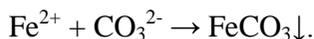
Вещества, ускоряющие коррозию, разрушают защитные пленки на поверхности металла. Наиболее агрессивными активаторами являются ионы Cl^- , Br^- , I^- (они ускоряют коррозию практически всех металлов). Данные ионы вытесняют кислород из оксидной пленки, что делает пленку растворимой. Это приводит к образованию в пленках пор, которые являются анодными участками.

Замедлителями называются вещества, значительно снижающие скорость коррозии. К ним относятся:

– вещества, образующие на поверхности металла защитные пассивные пленки: NaNO_3 , NaNO_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, O_2 и т.д.:



– вещества, образующие труднорастворимые солевые пленки с ионами корродирующего металла: SiO_2^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- и т.д.:



Необходимо отметить, что одни и те же вещества могут замедлять коррозию одних металлов и усиливать коррозию других. Например, в растворах щелочей сталь устойчива, а амфотерные металлы неустойчивы. В растворах, содержащих аммиак NH_3 , сталь устойчива, а медь неустойчива.

3. Зависимость скорости коррозии от концентрации растворенных солей (рис.7).

В присутствии окислителя O_2 повышение концентрации растворенных веществ (солености) приводит к усилению коррозии (участок *a* на рис.7) вследствие увеличения электропроводности среды. С другой стороны, увеличение концентрации солей уменьшает растворимость кислорода, поэтому при высоких зна-

чениях солености скорость коррозии уменьшается (участок *б* на рис.7).

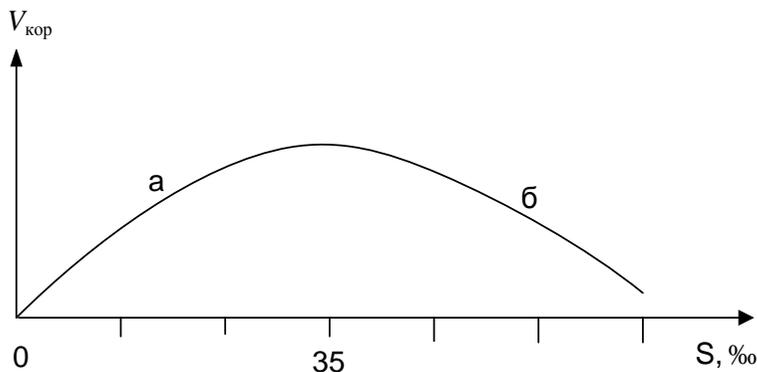


Рис.7. Зависимость скорости коррозии от солености коррозионной среды

4. Зависимость скорости коррозии от температуры.

Температура оказывает значительное влияние на скорость электрохимической коррозии. Согласно законам химической кинетики, повышение температуры приводит к увеличению скорости коррозии. Эта зависимость сохраняется при постоянной концентрации кислорода в системе, например, при работе паровых котлов (линия *а* на рис.8).

Если кислород может выделяться из раствора с повышением температуры (открытый водонапорный бак), то зависимость скорости коррозии от температуры будет иметь иной вид — с максимумом при $t \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$ (кривая *б* на рис.8). Уменьшение скорости коррозии с дальнейшим увеличением температуры будет обусловлено уменьшением концентрации кислорода.

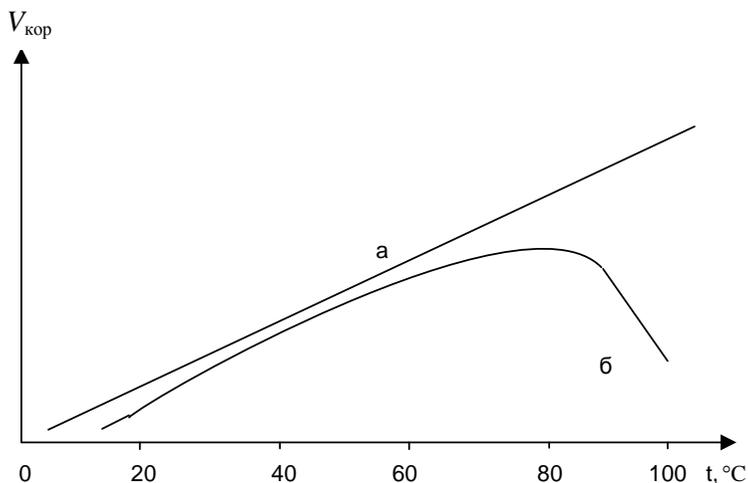


Рис.8. Зависимость скорости коррозии от температуры:
a – закрытая система; *б* – открытая система

5. Зависимость скорости коррозии от движения коррозионной среды.

Особенно большое значение этот фактор имеет для трубопроводов, при движении судов и т.д. Причем в пресной воде в присутствии кислорода зависимость будет иметь сложный характер (рис.9, кривая 1). На кривой можно отметить несколько участков. Участок *a* соответствует усилению коррозии за счет увеличения подвода кислорода к поверхности металла. Участок *б* – снижение скорости коррозии за счет образования пассивной пленки вследствие высокой концентраций кислорода, подводимого к поверхности металла движущимся потоком. Участок *в* – при очень больших скоростях движения воды происходит срыв защитной пленки и усиление коррозии (при скорости коррозии более 10 м/с).

Кривая 2 соответствует коррозии стали в морской воде. Содержание в воде большого количества ионов Cl^- препятствует образованию защитных пленок, поэтому с увеличением скорости движения коррозионной среды усиливается коррозия металла.

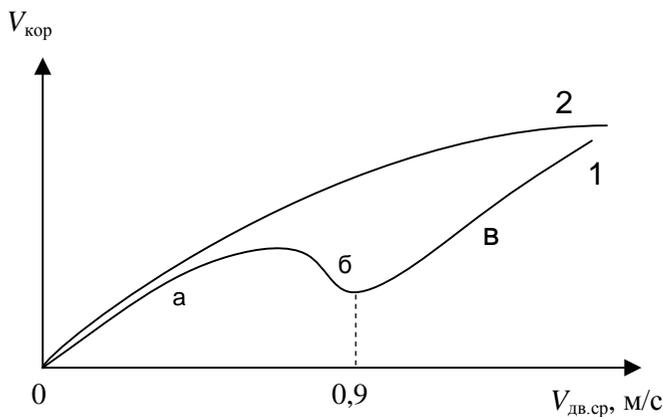


Рис.9. Зависимость скорости коррозии стали от движения коррозионной среды: 1 – коррозия в пресной воде; 2 – коррозия в морской воде

5. КОНТАКТНАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

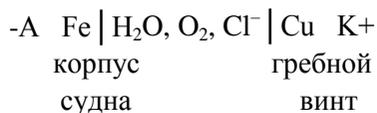
Контактная коррозия – это электрохимическая коррозия, вызванная контактом двух и более металлов, имеющих различные стационарные потенциалы в данной коррозионной среде. При контакте металлов возникает коррозионный макрогальванический элемент, его работа влияет на скорость коррозии каждого контактирующего металла. При этом по сравнению со скоростью коррозии металлов вне их контакта усиленной коррозии подвержен активный металл А с более электроотрицательным потенциалом ϕ_A . Коррозия металла с более положительным потенциалом ϕ_K резко замедляется или полностью прекращается. Сила тока коррозионного элемента, а следовательно, и скорость контактной коррозии, зависит от разности потенциалов контактирующих металлов $\Delta\phi = \phi_K - \phi_A$. Более активный металл разрушается при прочих равных условиях тем быстрее, чем больше разность потенциалов $\Delta\phi$ контактирующих металлов.

В морской воде стационарные потенциалы металлов увеличиваются в ряду $Mg \rightarrow Zn \rightarrow Al \rightarrow Cd \rightarrow Fe \rightarrow Pb \rightarrow Sn \rightarrow Ni \rightarrow$

Cu → Ti → Au. Поэтому каждый последующий металл при контактировании с предыдущим усиливает его коррозию. Чем больше удалены металлы друг от друга в указанном ряду, тем больше скорость контактной коррозии.

Так, например, стационарный потенциал дюралюмина (сплав системы Al–Cu) в морской воде более отрицательный, чем у меди, никеля, свинца, железа, но более положительный, чем у кадмия, алюминия, цинка. В соответствии с этим коррозия дюралюмина в морской воде усиливается при контакте его с Cu, Ni, Pb, Fe. При контакте с Cd, Al, Zn коррозия дюралюмина уменьшается.

Другим примером опасного контакта является возникновение макрокоррозионного элемента в кормовой части судна. Стальной корпус судна является анодом, а контактирующий с ним гребной винт из бронзы – катодом:



Рассмотрим, как влияет на скорость контактной коррозии соотношение площадей контактирующих поверхностей металлов. Плотность коррозионного тока анодного металла i_A определяется по формуле

$$i_A = i_K \frac{S_K}{S_A},$$

где S – площадь поверхности металла (S_K – катода, S_A – анода). В связи с тем, что плотность тока и скорость растворения металла при коррозии прямо пропорциональны, скорость растворения анодного металла i_A тем выше, чем больше соотношение $S_K : S_A$.

Поэтому при контактной коррозии особенно опасно такое сочетание металлов, при котором анод имеет малую площадь, а катод – большую ($S_A \ll S_K$). В этом случае анод малой площади корродирует интенсивно.

Рассмотрим характер распределения коррозионных разрушений при работе контактного коррозионного элемента. Оказывает-

ся, что ток контактной коррозии i_A распределяется на сопряженных металлах неравномерно. Наибольшую плотность тока следует ожидать вблизи места контакта (рис.10,*a*), и наоборот, чем больше расстояние от места контакта, тем меньше глубина проникновения коррозионных разрушений на поверхности металла анода.

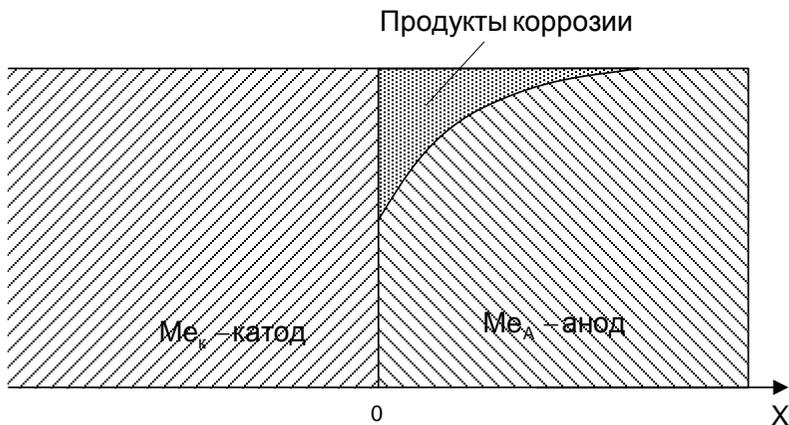


Рис.10. Характер распределения коррозионных разрушений при контактной коррозии

Важным фактором усиления контактной коррозии является движение коррозионной среды. Так, например, плотность тока контактной коррозии i_A для анода из алюминиевого сплава в движущейся со скоростью 10 м/с морской воде приблизительно в 10–15 раз выше, чем величина i_A в спокойной морской воде.

Современные суда имеют большое число конструкций, выполненных из разнородных металлов, которые эксплуатируются в условиях контакта друг с другом в морской воде или морской атмосфере:

- надстройка судна из алюминиевого сплава и стальной корпус судна;
- листы обшивки корпуса из нержавеющей и углеродистой стали;
- трубопроводы из медных и алюминиевых сплавов, а также стальные и стальные оцинкованные трубопроводы;

- гребной вал из бронзы и стальные листы обшивки корпуса судна и т.д.

Для разработки мероприятий по защите конструкций от контактной коррозии необходимо руководствоваться ГОСТ 9.005–72. Металлы, сплавы, металлические и неметаллические неорганические покрытия. Допустимые и недопустимые контакты с металлами и неметаллами.

Основные требования при этом следующие:

- выбор марок контактирующих металлов должен быть рациональным, т.е. необходимо учитывать их стационарные потенциалы в конкретной коррозионной среде, площади поверхностей деталей и другие факторы;

- между деталями из разнородных металлов нужно вводить, где это возможно, изолирующие прокладки, мастики, герметики;

- на контакт сопрягаемых деталей следует наносить усиленные изолирующие покрытия.

В качестве примера контактной коррозии рассмотрим особенности коррозионных разрушений сварных швов. Для соединения *сварной шов–основной металл* наиболее типична контактная коррозия. Поэтому качество сварных соединений определяется тем, насколько существенно различаются электродные потенциалы металла $\varphi_{\text{ме}}$ и сварного шва $\varphi_{\text{сш}}$. В том случае, если $\varphi_{\text{ме}} \ll \varphi_{\text{сш}}$, усиленно корродирует металл в околошовной зоне; если $\varphi_{\text{сш}} \ll \varphi_{\text{ме}}$, то корродирует материал сварного шва. Материал сварочных электродов следует выбирать по возможности таким образом, чтобы $\varphi_{\text{ме}} \approx \varphi_{\text{сш}}$. На металле в зоне около шва после сварки появляются внутренние механические напряжения, а также выгорает часть углерода. Электрохимическая неоднородность в этой зоне может быть уменьшена за счет термической обработки. Часто эти меры – выбор сварочного электрода и термический обжиг – не дают положительного результата, поэтому для устранения язвенной коррозии в зоне сварного соединения осуществляют изоляцию шва от коррозионной среды каким-либо защитным покрытием – лакокрасочным или металлическим.

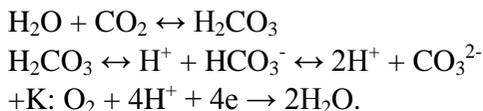
6. АГРЕССИВНОСТЬ КОРРОЗИОННЫХ СРЕД

Коррозия в естественных условиях происходит чаще всего при воздействии на поверхность металлоконструкций атмосферных условий, морской воды, почвы или грунта.

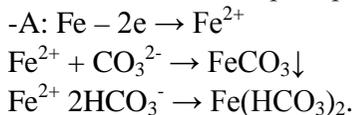
Более 80% оборудования, изготовленного из металла, эксплуатируется в атмосфере. Атмосферная коррозия – это коррозия, протекающая на поверхности металла, покрытого тонкой (менее 1 мм) пленкой влаги. Для оценки опасности атмосферной коррозии важен учет степени и длительности увлажнения поверхности металла, которые связаны с климатическими и другими факторами. Различают атмосферы сельской местности, промышленную, морскую.

При коррозии в морской атмосфере и в атмосфере сельской местности окислителем является кислород, растворенный в тонкой пленке влаги, которая конденсируется на поверхности металла из воздуха.

В загрязненной атмосфере промышленного района пленка влаги насыщается также газами: CO_2 , SO_2 (иногда H_2S), образующимися в результате сгорания топлива. Поэтому в катодных реакциях может участвовать также и катион водорода H^+ :



При этом продукты коррозии наряду с обезвоженными гидроксидами могут содержать карбонаты, сульфиты и сульфиды металлов, а также их кислые соли, например:



В пленке влаги, образующейся на металлоконструкции в морской атмосфере, могут находиться твердые частицы солей: NaCl , CaCl_2 , MgSO_4 и др. Они, как и угольная пыль в промышленной атмосфере, увеличивают шероховатость поверхности и тем са-

мым облегчают конденсацию на ней влаги. металлоконструкции при этом практически не высыхают и поэтому усиленно корродируют.

Из опыта эксплуатации известны следующие соотношения агрессивности рассмотренных атмосфер (v_k – скорость коррозии металла): $v_{k.пром}/v_{k.сельск} = 3/1$; $v_{k.морс}/v_{k.сельс} = 4/1$.

Особенности коррозии в морской воде обусловлены высокой концентрацией растворенных солей $S = 2...40\%$ или (г/кг). Чем выше соленость, тем выше электропроводность воды, следовательно, при этом эффективнее работают аноды и катоды макрогальванических элементов, возникающих на реальной металлоконструкции в морской воде. Считается, что скорость коррозии в морской воде для одной и той же конструкции выше, чем в пресной речной воде.

Агрессивность морской воды определяет также высокая концентрация ионов хлора. Содержание хлоридов в морской воде составляет до 80% от общей солености. Как известно, ион хлора ускоряет коррозию, так как он разрушает защитные пленки на металле.

Скорость коррозионного процесса в морской воде определяется содержанием растворенного в воде кислорода. Поэтому коррозионный процесс ускоряется тогда, когда усиливается приток кислорода к поверхности металла, например, при увеличении скорости движения судна, при повышении расхода воды на трассе данного трубопровода, а также в зоне прибоя, где вода энергично перемешивается. При этом с поверхности металла смываются продукты коррозии, что также ускоряет коррозионный процесс.

Для конструкций, эксплуатирующихся в морской воде и морской атмосфере, весьма опасной является коррозия, протекающая в щелях, трещинах, зазорах.

Рассмотрим особенности коррозионного разрушения конструкций, не полностью погруженных в морскую воду, например, корпус судна, сваи эстакады, стальные стенки причала и др. Опыт показывает, что максимальные коррозионные разрушения имеют участки конструкций в районе ватерлинии, т.е. на границе раздела

фаз *вода–воздух*. На этих участках существует дифференциальная аэрация, и, кроме того, эрозионное воздействие оказывают вода, ветер, частицы пыли и песка.

Данные о коррозии металлов при их погружении на различную глубину (от 10 до 5000 м) показывают, что минимум скорости коррозии для всех металлов наблюдается на глубине 1000 м. Этот минимум соответствует минимальному содержанию кислорода в морской воде (~ 1 мг/л), так как кислород интенсивно расходуется на процессы гниения морских организмов. Гидростатическое давление на морскую коррозию практически не влияет.

Одна из сложных коррозионных сред – почва. Она состоит из частиц минералов, между которыми находится пластовая вода, содержащая растворенные соли и газы (O_2 , N_2 , CO_2). Биологическую часть почвы составляют микроорганизмы.

К характеристикам почвы как коррозионной среды относят: влажность, воздухопроницаемость (пористость), солевой состав, кислотность (щелочность) и др.

Все факторы на практике учесть невозможно, поэтому для оценки коррозионной агрессивности почв используется один показатель – удельное электрическое сопротивление, которое легко измерить в любых условиях. Чем ниже удельное сопротивление почвы, тем выше ее агрессивность. Песчаные, более пористые почвы, агрессивнее глинистых. Как правило, скорость коррозии возрастает с увеличением глубины залегания металлоконструкций.

Для подземной коррозии характерно действие пар дифференциальной аэрации. Например, соседние участки трубы образуют макрогальванический элемент, если один из них находится в песке, а другой – в глине. Усиленной коррозии при этом подвергается анод, т.е. участок трубы в глине. Катодный процесс с участием кислорода легче протекает на участке металла в песке.

7. ОБРАСТАНИЕ СУДОВ И БИОКОРРОЗИЯ

Обрастание – это поселение растительных и животных организмов на искусственных и природных твердых поверхностях, в том числе на подводной поверхности судов, портовых сооружений, на внутренних поверхностях промышленных водопроводных труб, конденсаторах тепловых электростанций и т.д.

Обрастание ухудшает эксплуатационные характеристики судов (уменьшается скорость, возрастает мощность энергетической установки для сохранения первоначальной скорости), служит причиной интенсивной коррозии подводной части судна. Судовые и океанические приборы и аппаратура, подвергшиеся обрастанию, преждевременно выходят из строя или дают неверные показания.

Экономический ущерб, наносимый обрастанием, не поддается точному расчету, так как расход топлива, необходимый для достижения первоначальной скорости судна, резко увеличивается. Нередки случаи, когда обрастание, образовавшееся за 6 месяцев, требует увеличения мощности на 100% для поддержания скорости судна 15 уз. Помимо увеличения расхода топлива возрастает износ механизмов, работающих в повышенных режимах. Из-за этого увеличиваются продолжительность ремонта и его стоимость. Сокращается междудоковый период из-за необходимости более частого ремонта механизмов, очистки и перекраски подводной части судов.

Большой материальный ущерб от обрастания несут системы технического водоснабжения, охлаждающие системы, гидротехнические сооружения.

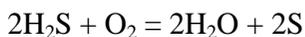
На процесс обрастания влияют многие факторы: географический район, время года, степень насыщенности среды обрастания, наличие в воде питательных веществ и кислорода, соленость и pH воды, температура, загрязненность морского района, освещенность участков воды, глубина погружения, ледовый режим и т.д.

В зависимости от перечисленных выше факторов масса обрастателей может достигать 50 кг/м² в год. Например, в Балтийском

море за март – декабрь величина обрастания достигает $0,3 \text{ кг/м}^2$, в Каспийском море – 30 кг/м^2 , в Атлантическом океане – 100 кг/м^2 . Флора и фауна обрастания довольно многообразны. Первыми поселяются на подводной части судна бактерии, которые имеют достаточную силу сцепления с поверхностью. Уже на эту бактериальную пленку поселяются другие организмы: водоросли, ракообразные, моллюски, черви, губки и даже крабы, креветки, морские звезды. В морских обрастаниях встречаются такие ракообразные, как баянусы (морские желуди), морские уточки. Из моллюсков чаще всего встречаются мидии, а в пресных водах – моллюск дрейсена, который наносит огромный вред водовозам и трубопроводам ГЭС. Значительное место среди обрастателей занимают трубчатые черви, которые имеют поверх тела кожистые или известковые трубки.

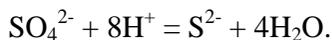
Биокоррозией называется процесс разрушения металлов под воздействие различных биоорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. Биокоррозия может протекать в грунтах, почвах, в пресной и морской воде.

В грунтах и почвах коррозию чаще всего вызывают микроорганизмы. Одни из них используют металлы как питательную среду, другие выделяют продукты, разрушающие металл. Бактерии делятся на аэробные и анаэробные. Аэробные бактерии могут существовать только в присутствии кислорода, анаэробные бактерии развиваются при отсутствии кислорода. Из аэробных бактерий большое значение имеют серобактерии, которые могут окислять среду до серной кислоты. Процесс может протекать по следующим реакциям:



Серная кислота вызывает интенсивную коррозию металлов.

Наиболее распространенными анаэробными бактериями являются сульфат-восстанавливающие бактерии, находящиеся в илистых или болотных грунтах и активно использующие сульфат-содержащие соединения:



В результате образуется коррозионно-активная среда.

Такой вид коррозии интенсивно протекает на корпусе судна под слоем плотных образований (особенно под слоем бляхусов), где создается анаэробная среда.

В большинстве случаев обрастание способствует интенсивности коррозионных процессов стали, так как неравномерное распределение обрастателей на металлической поверхности приводит к неоднородности поверхности металла, к различной концентрации кислорода и, следовательно, к возникновению электрохимической коррозии. Кроме того, в результате обрастания может происходить разрушение лакокрасочных защитных покрытий (кроме противообрастающих). При этом возникает язвенная коррозия.

Методы борьбы с биокоррозией. Для защиты судов от обрастания широко используют необрастающие краски. В состав этих красок входят различные биологически активные вещества, к которым относятся яды, содержащие соединения меди, мышьяка, ртути, цинка, серебра.

В необрастающих красках используют также и органические яды: фосфорорганические, хлорорганические, металлорганические соединения и многие другие.

Используемые в необрастающих красках яды должны обладать высокой биологической активностью против обрастателей, но быть безопасными для рабочих, занимающихся окрасочными работами, и не оказывать вредного воздействия на окружающую среду.

Процесс защитного действия необрастающих красок, нанесенных на подводную часть корпуса судна или гидротехнического сооружения, состоит из следующих стадий:

- растворения (выщелачивания) ядовитых компонентов необрастающих красок и насыщение ими слоя воды, соприкасающегося с окрашенной поверхностью;
- проникновения ядов в организмы обрастателей;
- гибели или повреждения обрастателей, вызванных биохимическим действием ядов.

В настоящее время разработаны и выпускаются различные типы необрастающих красок, например: ХВ-71, ХВ-53, ХС-79 и др.

8. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Химическая коррозия – разрушение металлов вследствие химического взаимодействия их с окружающей средой, при котором окисление металла и восстановление окислителя протекают в одном акте. Химическая коррозия не сопровождается возникновением электрического тока, протекает в сухих газах, жидких неэлектролитах.

Газовая коррозия – наиболее распространенный вид химической коррозии, протекающей в газах при высокой температуре. Она наблюдается при работе двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин, при термической обработке, горячей прокатке, ковке и т.д. Сопротивление металлов газовой коррозии оценивается их жаростойкостью и жаропрочностью.

Жаростойкость – способность металлов сопротивляться окислению при высоких температурах. Жаропрочность – способность сохранять механические свойства при нагревании.

Типичный случай газовой коррозии – взаимодействие металла с кислородом:



При этом на металлах образуются оксидные пленки различной толщины:

- тонкие (невидимые), толщина которых от нескольких десятых до 40 нм;
- средние (дающие цвета побежалости);
- толстые (видимые) от 500 нм.

Многие оксидные пленки обладает защитными свойствами. Чтобы оксидная пленка обладала защитными свойствами, она должна удовлетворять следующим требованиям:

- иметь хорошее сцепление (адгезию) с металлом;
- быть химически инертной по отношению к данной среде;
- обладать твердостью и износостойкостью;
- иметь коэффициент термического расширения, близкий к коэффициенту термического расширения металла;
- быть сплошной, беспористой.

Сплошные пленки образуются тогда, когда объем оксида больше объема окисляющегося металла: $V_{\text{окс}}/V_{\text{Ме}} \geq 1$.

Если $V_{\text{окс}}/V_{\text{Ме}} < 1$, то пленки не могут быть сплошными, так как не могут покрыть всю поверхность металла. Такие пленки, например, Li_2O , K_2O , CaO , BaO , не обладают защитными свойствами. Пленки на алюминии, никеле, хrome, цинке и т.д. обладают защитными свойствами.

Рассмотрим несколько процессов газовой коррозии на примере железа.

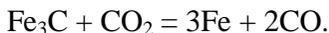
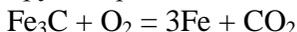
1. Образование окалины при прокатке железа.

В зависимости от температуры на поверхности металла образуются следующие оксиды:



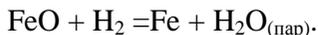
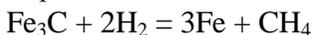
Наиболее близкий к поверхности железа оксид FeO обладает лучшими защитными свойствами. Остальные слои (Fe_3O_4 и Fe_2O_3) имеют поры и трещины и легко отслаиваются. При использовании стали производственную окалину снимают.

2. Наряду с окислением железа при нагревании стали могут происходить и другие процессы:



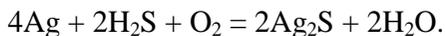
В результате протекания этих процессов происходит обеднение углеродом поверхностного слоя стали, что ухудшает ее механические свойства (обезуглероживание стали).

3. В атмосфере водорода при повышенных температуре и давлении углеродистые стали становятся хрупкими. Это может быть вызвано следующими процессами:



Коррозия металлов в жидких неэлектролитах. К жидким неэлектролитам относят органические жидкости – спирты, бензол, нефть, бензин и т.д., а также расплавленную серу и жидкий

бром. В чистом виде органические жидкости практически не взаимодействуют с металлами. Но в присутствии даже небольших количеств примесей (H_2S , S и другие вещества) резко ускоряются процессы взаимодействия, особенно при повышенных температурах. Так, содержащийся в нефти сероводород взаимодействует с медью, свинцом, серебром и т.д.:



Сера в расплавленном состоянии реагирует практически со всеми металлами:



Защита металлов от химической коррозии. Для защиты металлических конструкций, работающих в жидких неэлектролитах, подбирают устойчивые в данной среде сплавы или наносят защитные покрытия. Защита от газовой коррозии осуществляется следующими методами:

- нанесением защитных покрытий;
- легированием, т.е. введением в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость;
- применением защитных сред, т.е. искусственно создаваемых газовых сред.

Для защиты металлов, работающих в специфических условиях, на их поверхность наносят жаростойкие эмали, покрытия из тугоплавких соединений – карбидов, нитридов, боридов, силицидов, металлокерамики. Используются и временные, легко снимающиеся покрытия и обмазки. Широко применяются металлические покрытия (алюминий, хром), которые наносят различными методами.

Для жаростойкого легирования используются хром, никель, алюминий, кремний, кобальт. Чаще всего защитное действие добавок обусловлено образованием на поверхности металла двойного оксида – шпинели, обладающего повышенными защитными свойствами.

При окислении легированных сталей образуются шпинели состава: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$, $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

В качестве защитных атмосфер, в которых сталь не окисляется, не обезуглероживается, используют азот, водород, углекислый газ и их смеси. Для титана и алюминия используют гелий и аргон. Для некоторых металлов используют топочные газы, содержащие $N_2 - CO_2 - H_2 - H_2O$.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Классификация коррозионных процессов	3
2. Электрохимическая коррозия.....	6
3. Теории коррозии.....	8
4. Факторы, влияющие на скорость коррозии металлов.....	13
5. Контактная коррозия металлов	19
6. Агрессивность коррозионных сред.....	23
7. Обрастание судов и биокоррозия.....	26
8. Химическая коррозия.....	29

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МОРСКОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра химии

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СУДОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ

**Методические указания
к лабораторным работам**

**Санкт-Петербург
2005**

