

Содержание лекции:

- Коррозия. Общие сведения
- Понятие коррозионная стойкость
- Виды коррозии
 - межкристаллитная;
 - питтинговая;
 - коррозия под напряжением;
 - контактная;
 - щелевая и др. виды
- Особенности коррозии трубопроводной арматуры
- Коррозионные и коррозионно-механические повреждения оборудования АЭС
- Способы защиты от коррозии

Коррозия. Общие сведения. Виды

Коррозия – самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под воздействием окружающей среды.

Понятие «коррозия металлов» включает большую группу химических процессов, приводящих к разрушению металла. Эти процессы резко отличаются друг от друга по внешним проявлениям, по условиям и средам, в которых они протекают, а также по свойствам реагирующих металлов и образующихся продуктов реакции. Несмотря на резкие отличия, все эти процессы имеют не только общий результат – *разрушение металла*, но и единую химическую сущность – *окисление металла*.

В результате коррозии уменьшается рабочее сечение металлических деталей, их прочность, теряется герметичность, обтекаемость, форма и другие важнейшие конструктивные свойства узлов и агрегатов. Образующиеся в результате коррозии продукты загрязняют среду, снижают качество продукции, ухудшают параметры работы машин и в ряде случаев могут нарушить их нормальную работу и привести к аварии.

Однако, следует обратить внимание и на наличие положительных, полезных коррозионных процессов. Например:

- в любой батарее используется коррозия одного из металлов для получения электрического тока;
- при катодной защите используется коррозия жертвенного анода, чтоб защитить металлическую конструкцию, эксплуатирующуюся в грунте или в воде;
- пассивирующая пленка на металле является продуктом коррозии, но при этом способствует замедлению процесса коррозии для металлоконструкции в целом.

Коррозию металлов часто называют ржавлением, она является тенденцией всех металлов вернуться к своему естественному состоянию – исходной руде с более низким энергетическим состоянием. Энергия, затраченная на получение металлов из руд, накапливается в них в виде свободной энергии и делает их активными, термодинамически неустойчивыми. Металл стремится перейти в свое естественное состояние. Т. е., это самопроизвольный переход металла в более устойчивое — окисленное — состояние.

Достигается в результате реакции (Рисунок 1):



Рисунок 1. Коррозионный процесс

Установлено, что коррозии железа способствует наличие в нем серы. Обычно в железо она попадает из каменного угля при доменной выплавке из руд. Сера в железе обычно содержится в виде сульфидов FeS и др. В процессе коррозии сульфиды железа разлагаются с выделением сероводорода H_2S , который является катализатором коррозии железа.

Коррозия протекает на границе раздела двух фаз «металл – окружающая среда», т. е. является гетерогенным многостадийным процессом и состоит как минимум из трех основных многократно повторяющихся стадий:

- подвод реагирующих веществ (в том числе коррозионного агента) к поверхности раздела фаз;
- реакция взаимодействия металла с коррозионной средой, итогом которой является переход некоторого количества металла в окисленную форму с образованием продуктов коррозии, а коррозионного агента в восстановленную форму;
- отвод продуктов коррозии из реакционной зоны.

Перед тем как перейти к классификации видов коррозии, рассмотрим некоторые понятия: коррозионная стойкость материала, коррозионная активность среды, факторы влияющие на коррозию.

Понятие коррозионная стойкость

Термин «коррозионная стойкость» означает способность металла противостоять воздействию окружающей среды, прежде всего коррозионноактивных сред. Следует иметь в виду относительный характер этого понятия. Металлы и сплавы, коррозионностойкие в одних условиях, нестойки в других. Например, нержавеющая сталь не корродирует в среде, содержащей азотную кислоту, и оказывается мало устойчива в растворах H_2SO_4 или HCl . Железо подвержено коррозии в разбавленной азотной кислоте, но весьма устойчиво при высокой концентрации кислоты, т.к. переходит в пассивное состояние. Т.о., характеризуя коррозионное поведение конкретного металла, всегда надо учитывать условия коррозии, т.е. химическую природу внешней среды, концентрацию, температуру, pH среды и другие факторы.

В качестве критерия коррозионной стойкости принимают скорость коррозии в агрессивной среде (мм/год). Кроме данного показателя часто пользуются значением потери массы образца за определенный промежуток времени, отнесенный к площади. Скорость коррозии используют для выбора материала только при равномерной коррозии и, как исключение, при локальных видах коррозионного разрушения. Коррозионная стойкость конструкционного материала заключается не только в сохранении его основной массы, но и выполнении рабочих функций.

Скорость, с которой протекает коррозия, не поддается теоретическому вычислению. Как правило, она определяется опытным путем. Скорость прежде всего зависит от характера образующихся продуктов коррозии и прочности их сцепления с металлом. Кроме скорости коррозии пользуются значением потери массы образца за определенный промежуток времени, отнесенный к площади. Для оценки коррозионной стойкости металлов, а также средств защиты от коррозии рекомендуется десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов по ГОСТ 13819 (Таблица 1). В большинстве случаев требование по коррозионной стойкости – не более 0,1 мм/год, что по 10-балльной шкале соответствует 5-му баллу.

Таблица 1 – Группы коррозионной стойкости материалов

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
I совершенно стойкие	менее 0,001	1
II весьма стойкие	$0,001 \geq 0,005$	2
	$0,005 \geq 0,01$	3
III стойкие	$0,01 \geq 0,05$	4
	$0,05 \geq 0,1$	5
IV понижено стойкие	$0,1 \geq 0,5$	6
	$0,5 \geq 1,0$	7
V малостойкие	$1,0 \geq 5,0$	8
	$5,0 \geq 10,0$	9
VI нестойкие	свыше 10,0	10

Коррозионная активность сред

По природе и характеру воздействия на металлы рабочие среды можно разделить на следующие группы:

- инактивные – среды, которые не оказывают какого-либо влияния на материалы;
- поверхностно-активные среда (ПАВ) – среды, которые взаимодействуют с тонким дефектным поверхностным слоем и оказывают влияние на механические свойства и характер деформации.
- коррозионно-активные среды (КАС) – среды, вызывающие коррозионное разрушение поверхностных слоев металла – самопроизвольное разрушение металлов в следствие химического и электрохимического взаимодействия с жидкими или газообразными активными средами.
- растворяющие (разрушающие) среды – среды, контакт с которыми вызывает процессы, приводящие к самопроизвольному образованию жидкого металлического раствора. Процесс разрушения происходит в результате разрыва межатомных связей в кристаллической решетке под действием среды. Например, растворение в жидкометаллических теплоносителях.

Факторы коррозии

Факторы коррозии – характеристики среды и металла, изменения которых влияют на скорость коррозии.

Можно выделить следующие факторы:

- концентрация водородных ионов (рН);
- концентрация растворенных солей в среде;
- чистота металла;
- степени обработки поверхности металла;
- уровень внутренних напряжений.

Зависимость скорости коррозии от концентрации водородных ионов (рН)

Скорость коррозии металлов зависит от водородного потенциала (рН среды). Различные металлы по-разному реагируют на кислотность среды. Все металлы по характеру зависимости скорости коррозии от рН можно разбить на несколько групп:

- (1) - благородные металлы (Au-золото, Pt-платина, Ag-серебро), для которых скорость коррозии мала и не зависит от рН;
- (2) - металлы, малостойкие в кислых средах и устойчивые в щелочных (Fe- железо, Cu-медь);
- (3) - металлы, устойчивые в нейтральных средах и сильно корродирующие в кислых и щелочных (Al-алюминий, Sn-олово, Zn-цинк);
- (4) - металлы, малостойкие в кислых средах, умеренно стойкие в нейтральных и стойкие в щелочных (Ni-никель, Cr-хром, Co-кобальт);
- (5) - металлы, малостойкие в щелочных средах, умеренно стойкие в нейтральных и стойкие в кислых (W-вольфрам, Mo-молибден).

Зависимость скорости коррозии от концентрации растворенных солей

Скорость коррозии зависит от токопроводимости среды, что в свою очередь зависит от концентрации растворённых солей и наличия окислителя. При повышенной концентрации солей в присутствии окислителя O_2 увеличивается токопроводимость среды и скорость коррозии (Рисунок 2, участок а). Однако с увеличением концентрации солей уменьшается растворимость кислорода, поэтому при высокой солёности скорость коррозии уменьшается (Рисунок 2, участок б).

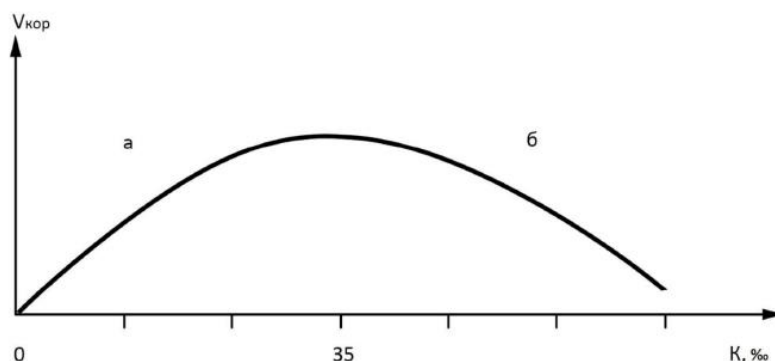


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии от концентрации растворённых солей

Зависимость скорости коррозии от чистоты металла

На устойчивость металла к коррозии оказывает влияние чистота металла: наличие примесей чаще всего ее снижает. Большинство сплавов более подвержены коррозии, чем чистые металлы.

Зависимость скорости коррозии от обработки поверхности металла

На скорость коррозии влияет термическая или механическая обработка металла. Тщательная обработка поверхности (попировка, 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.

Зависимость скорости коррозии от внутренних напряжений

Влияет на скорость коррозии и наличие внутренних напряжений. На напряженных участках разрушаются защитные пленки и ухудшаются условия их формирования. Это вызывает усталостную коррозию.

При выборе материалов для деталей арматуры рекомендуется применять материалы, скорость коррозии которых составляет (если иные требования не установлены заказчиком):

- для металла корпусных деталей не более 0,5 мм/год;
- для металлов и сплавов деталей с механически обработанными направляющими и уплотнительными поверхностями — не более 0,05 мм/год.

Классификация и виды коррозии

Коррозия металлов классифицируется по механизму и условиям протекания процесса и характеру коррозионного разрушения, представлена на **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

В зависимости от среды, в которой протекает процесс, различают **химическую и электрохимическую коррозию**.

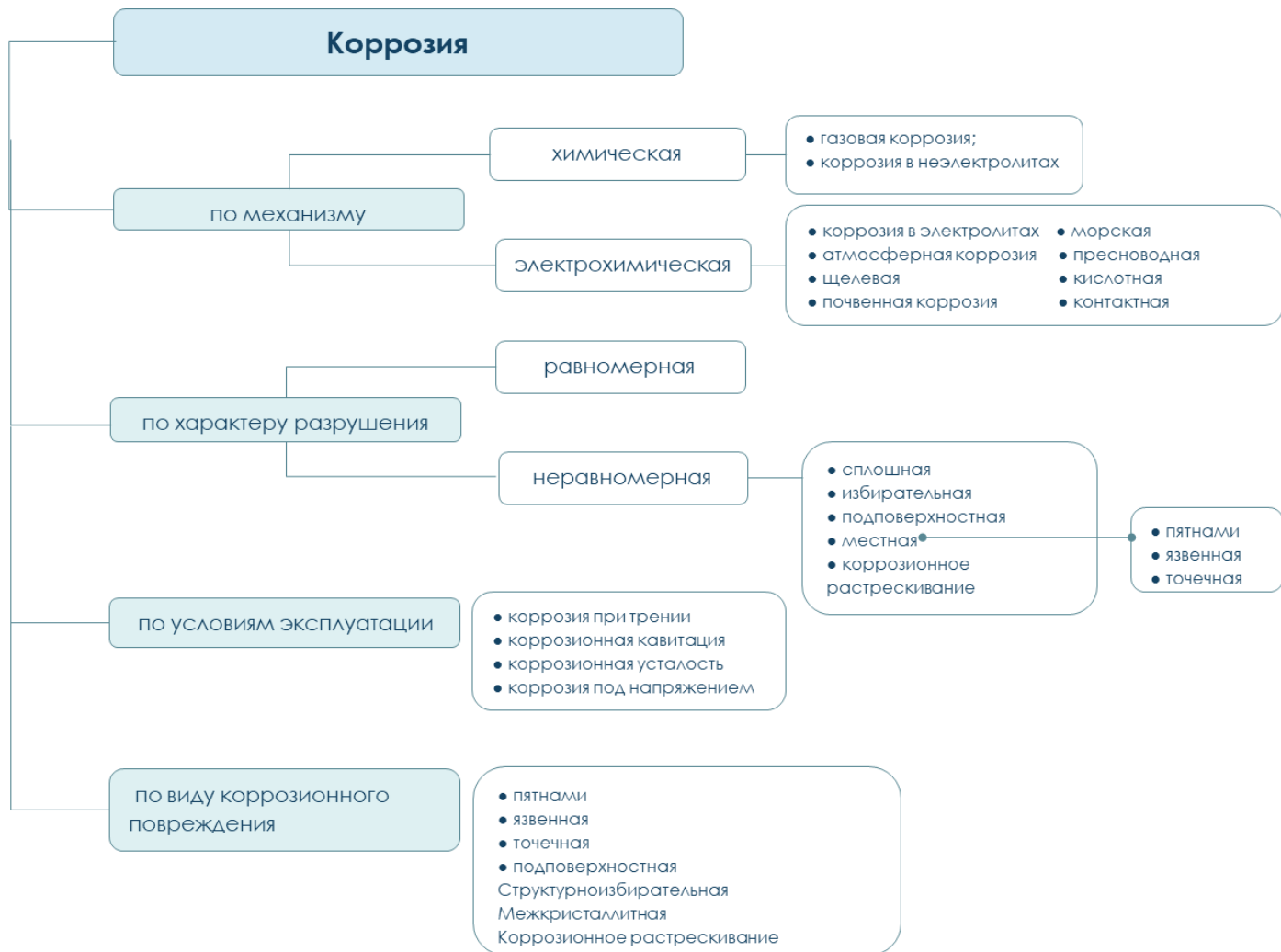


Схема 1. Общая классификация видов коррозии

Химическая коррозия

Химическая коррозия – это самопроизвольное разрушение металлических материалов под действием окислителей – неэлектролитов (обычно газов) без возникновения тока.

К химической коррозии относятся:

- газовая коррозия (при воздействии сухого газа при высоких температурах);
- коррозия в средах неэлектролитах (бензин, масло, нефть и т.д.).

Химическая коррозия – это обычная гетерогенная окислительно-восстановительная реакция с участием металла и окислителя из окружающей среды. Может протекать в любых средах.

Главная особенность химической коррозии: продукты коррозии (результат взаимодействия с внешней средой) возникают и остаются на металле, чаще всего в виде пленки окислов. Чем дальше продвинулся коррозионный процесс, тем больше получилось продуктов коррозии и тем толще защитная пленка, состоящая из этих продуктов, тем в большей степени она будет тормозить коррозионный процесс. Прочность окислов различных металлов различна. Например, пленки окислов железа являются непрочными, сплошность их легко нарушается и железо продолжает ржаветь. У других металлов, например, алюминия или хрома, окисные пленки весьма прочны, плотно прилегают к поверхности металла и тем самым защищают его от дальнейшего разрушения. Влияние хрома на повышение коррозионной стойкости как раз связано с его способностью образовывать тонкий слой окиси, практически непроницаемый и нерастворимый в коррозионных средах. По этой причине основными добавками в нержавеющих сталях являются хром, никель, молибден, медь, кремний, алюминий.

Лекция 04: Коррозия. Виды и способы защиты

Защитные свойства пленок зависят от их состава, строения, сцепляемости с основным металлом, толщины, отношения объема окисла и металла и ряда других факторов.



Образование пленки продуктов коррозии на поверхности металла (см.

Рисунок 3) приводит к эффекту самоторможения процесса коррозии во времени в том случае, если пленка образует достаточно плотный слой, замедляющий транспортировку окислителя к поверхности металла. Сопротивление коррозии нержавеющих сталей обусловлено присутствием хрома. Сравнительно небольшое его содержание (около 5 %) уже значительно повышает сопротивление коррозии: однако, только начиная с (10 ÷ 12) % можно говорить о так называемых нержавеющих сталях. ГОСТ 5632 определяет эту границу – 10,5 % при максимальной массовой доле углерода 1,2 %.

Толщина таких пленок может изменяться в широких пределах и (в зависимости от толщины слоя) подразделяется на три группы:

- тонкие (невидимые) пленки толщиной от 0,1 до 40 нм;
- средние (дающие цвета побежалости), толщина которых от 40 до 500 нм;
- толстые (видимые) пленки, толщина которых свыше 500 нм и во многих случаях, как например в случае окисления углеродистых сталей, может достигать нескольких миллиметров.

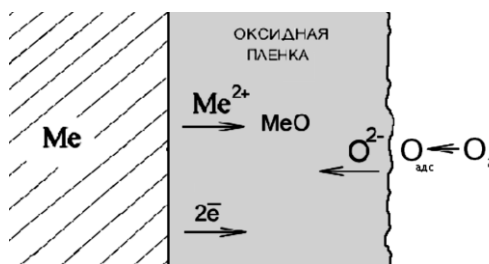


Рисунок 3. Процесс образования окисной пленки

Чтобы оксидная пленка была защитной, она должна отвечать некоторым требованиям: не иметь пор, быть сплошной, хорошо сцепляться с поверхностью, быть химически инертной по отношению к окружающей ее среде, иметь высокую твердость, быть износостойкой. Если пленка рыхлая и пористая, кроме того, имеет еще плохое сцепление с поверхностью - она не будет обладать защитными свойствами. Устойчивость против коррозии повышается при введении в состав стали хрома, алюминия, кремния. Эти элементы образуют непрерывную прочную оксидную пленку и повышают электродный потенциал (увеличивают электроположительность стали). **При содержании хрома более 12 % сталь резко изменяет электродный потенциал с электроотрицательного (-0,6 В) на электроположительный (+0,2В). На поверхности образуется защитная пленка оксида Cr_2O_3 .**

На скорость химической коррозии очень сильное влияние оказывает температура. При ее повышении процессы окисления идут намного быстрее. Особенно сильно влияет переменный нагрев и охлаждение. В защитной пленке вследствие появления термических напряжений образуются трещины. Сквозь трещины окислительный компонент среды имеет непосредственный доступ к поверхности. Формируется новая оксидная пленка, а старая - постепенно отслаивается.

Кроме изменения температуры на скорость химической коррозии влияет давление газовой среды. С повышением давления скорость коррозии резко возрастает вследствие наличия в газовой среде водорода, который при повышенном давлении вызывает водородное охрупчивание стали. На скорость протекания химической коррозии влияет и характер обработки поверхности. Если поверхность гладкая, то она окисляется немного медленнее, чем бугристая поверхность с дефектами.

Ржавление железа или покрытие патиной бронзы – химическая коррозия. Если эти процессы происходят на открытом воздухе в комнатных и особенно в природных условиях, то такую коррозию часто называют атмосферной.

Газовая коррозия

Химическая коррозия в чистом виде наблюдается довольно редко. Самый распространенный случай химической коррозии – **газовая коррозия**. Этот вид коррозии происходит при температурах, превышающих

550 °С в кислородосодержащих газовых средах, на воздухе, в углекислом газе, сухом водяном паре, чистом кислороде и в топочных газах котельного оборудования.

При газовой коррозии происходит химическое взаимодействие металла с активными средами (CO_2 ; H_2S ; O_2 ; SO_2 ; галогенами), которое также может привести к полному разрушению металла (если металл активный) или образованию защитной пленки на поверхности металла. Продуктами коррозии могут быть оксиды, хлориды, сульфиды. Механизм газовой коррозии сводится к адсорбции (поглощению) молекул газа, например, кислорода, поверхностью металла и их химическому взаимодействию с образованием солевых или оксидных пленок.

Химическая коррозия в неэлектролитах

Неэлектролиты – это чаще всего жидкие среды, которые не являются проводниками электричества. К ним относятся: органические (бензол, фенол, хлороформ, спирты, керосин, нефть, бензин); неорганического происхождения (жидкий бром, расплавленная сера и т.д.).

Чистые неэлектролиты не реагируют с металлами, но с добавлением различных примесей в значимом количестве возникает химическое взаимодействие, ведущее к их коррозионному разрушению. Например, если нефть будет содержать серу или серосодержащие соединения (сероводород, меркаптаны), то процесс химической коррозии усилится. Если добавок увеличится температура, то в жидкости окажется растворенный кислород и химическая коррозия усилится. Расплавленная сера химически активна и реагирует почти со всеми металлами. В ее присутствии сильно корродирует медь, олово, свинец, в меньшей степени – углеродистая сталь и титан, и незначительно – алюминий. Наличие воды в неэлектролитах значительно активизирует коррозионное действие примесей и вызывает интенсивное протекание электрохимической коррозии металлов, т.е. меняется механизм коррозионного процесса.



Сталь может корродировать при соприкосновении с бензинами, так как углеводороды бензинов окисляются под действием кислорода воздуха, образуя органические кислоты.

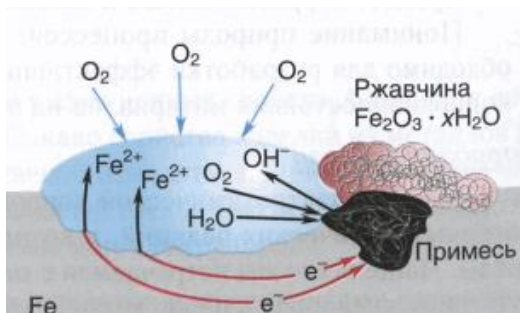
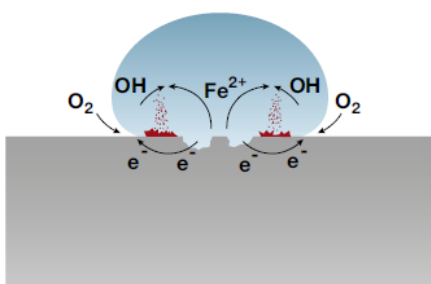
Влажный хлор вызывает сильную коррозию аппаратуры. В его среде стоек только титан и неметаллические материалы. При снижении концентрации влаги до 0,04 % возможно применение стальной аппаратуры. Для увеличения коррозионной стойкости стальных поверхностей при возможных проскоках недостаточно осушенного хлора рекомендуется покрывать стальные детали защитным слоем никеля. Так, при толщине никелевого слоя 30 мкм такие детали сохраняют коррозионную стойкость при 20° С в хлоре, влажность которого составляет 0,3 %.

Чем больше в жидких продуктах серы, тем сильнее коррозия. Так, в мазуте, содержащем 3,7 % серы, скорость коррозии стали (0,12 % С) в 6 раз больше, чем в мазуте, содержащем 0,5 % серы.

Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – это процесс, который протекает при обязательном присутствии электролита и металлов с низким и высокими электродными потенциалами и сопровождается появлением электрического тока. К электролитам относятся водные растворы солей, кислот, щелочей, а также в обычной атмосфера, в которой присутствует влага: электролит образует вода, любые природные осадки и другие токопроводящие жидкости.

Слой электролита может быть весьма незначительным: достаточно небольшой конденсации влаги из воздуха на поверхности металла, как начинается процесс его коррозии, поэтому электрохимическая коррозия наблюдается и в закрытых помещениях.



Растворение металла, восстановление кислорода и образование ржавчины

Рисунок 4. Коррозия под каплями воды

Сущность механизма электрохимической коррозии заключается в том (см. Растворение металла, восстановление кислорода и образование ржавчины

Рисунок 4), что ионы (электрически заряженные частицы) металла на поверхности детали, имея малую связь с глубинными ионами, легко отрываются от металла молекулами воды и переходят в раствор. Процесс растворения металлов в электролите подобен обычному растворению, например, соли в воде, которое прекращается тогда, когда раствор станет насыщенным. Металл, потеряв часть положительно заряженных частиц, ионов, заряжается отрицательно за счет избыточного количества оставшихся электронов. Одновременно слой воды, прилегающий к металлу, за счет ионов металла приобретает положительный заряд. Разность зарядов на границе «металл – вода» обуславливает **скачок потенциала**, который в процессе коррозии изменяется, увеличиваясь от растворения металла, и уменьшаясь от осаждения ионов из раствора на металле. Если количество ионов, переходящих в раствор и осаждающихся на металле одинаково, то скорости растворения и осаждения металла равны и процесс коррозии (разрушения металла) не происходит. Т.о., электрохимическая коррозия происходит за счет образующейся гальванической пары.



Гальванический элемент – система, в которой происходит самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция, энергия которой превращается в электрическую энергию. Гальванический элемент является химическим источником электрического тока.

Более подробная информация о понятиях гальванический элемент и электрохимический потенциал приведен в *Приложении 1*.

Способность отдавать электроны зависит от величины стандартного электродных потенциалов: чем более электроотрицателен потенциал металла, тем он активнее. За нулевой потенциал принимают равновесный потенциал водородного иона.

Наличие разности потенциалов обусловлено как правило двумя факторами:

- неоднородность металла, т.е. наличием инородных включений;
- непосредственным контактом деталей/изделий из различных металлов.

Т.о, гальванический элемент может образовываться как при контакте двух металлов, находящихся в электролите, так и сам металл может представлять собой большое количество отдельных гальванических микропар.

Поверхность любого металла состоит из множества короткозамкнутых через сам металл микроэлектродов. При соприкосновении двух электропроводящих фаз (например металл - среда), когда одна из них заряжена положительно, а другая отрицательно, между ними возникает разность потенциалов. Контактируя с коррозионной средой образующиеся гальванические элементы способствуют электрохимическому разрушению (наглядный пример приведен в Приложении 2).

Причины возникновения местных гальванических элементов могут быть следующие:

- **неоднородность сплава:**
 - неоднородность металлической фазы, обусловленная неоднородностью сплава и наличием микро- и макровключений;
 - неравномерность окисных пленок на поверхности за счет наличия макро- и микропор, а также неравномерного образования вторичных продуктов коррозии;
 - наличие на поверхности границ зерен кристаллов, выхода дислокации (нарушение кристаллической решетки твердого тела) на поверхность;
- **неоднородность среды:** область с ограниченным доступом окислителя будет анодом по отношению к области со свободным доступом, что ускоряет электрохимическую коррозию;
- **неоднородность физических условий:** облучение (облученный участок - анод) воздействие внешних токов (место входа блуждающего тока - катод, место выхода анод) температура (по отношению к холодным участкам, нагретые являются анодами) т.д.

В чистых металлах и сплавах, имеющих однородный твердый раствор, электрохимическая коррозия развивается из-за наличия межкристаллитной прослойки, различной механической напряженности и окисления отдельных зерен. Намного ускоряется коррозия в многофазных сталях и сплавах, особенно если велика разность потенциалов отдельных микросоставляющих. Обработка, ведущая к гомогенизации

структуры, всегда снижает скорость коррозии. В то же время после термообработки, ведущей к распаду пересыщенных растворов, происходит усиление коррозии. Деталь, находящаяся в механически напряженном состоянии, корродирует сильнее. После пластической деформации в металле появляются межкристаллитные микропоры, снижающие коррозионную стойкость материала. Примером совместного влияния коррозии и механических напряжений является коррозионная усталость, характерная для деталей, работающих в коррозионной среде при знакопеременных нагрузках. Опыты показывают, что изделия с шероховатой поверхностью скорее корродируют, чем детали, прошедшие полировку.

Во всех видах коррозии большую роль играет температура. При электрохимической коррозии с ростом температуры изменяется значение потенциалов, повышается скорость процессов разрушения, изменяется растворимость кислорода в воде.

Классификация видов и форм коррозии

По характеру внешнего проявления (разрушения металла) коррозия бывает:

- сплошная;
- местная;
- избирательная

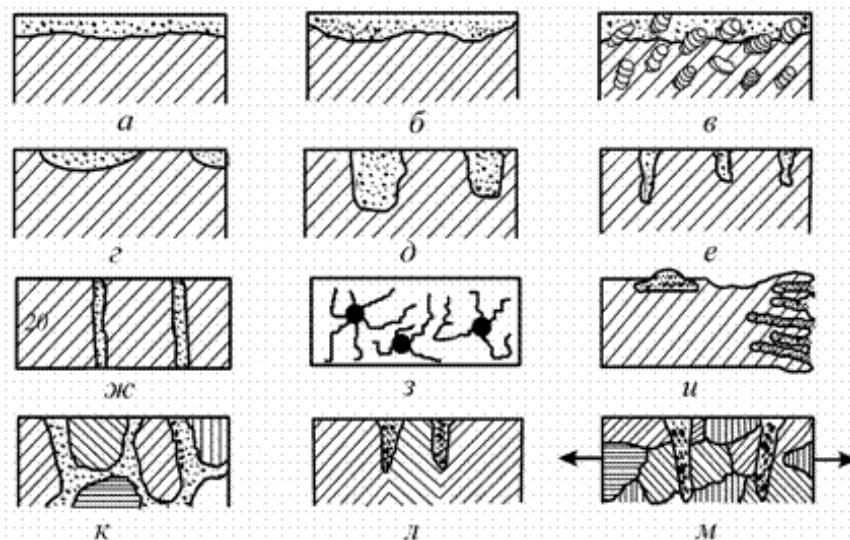
Сплошная коррозия

Коррозия называется *сплошной*, если она охватывает всю поверхность металла. Сплошная коррозия не представляет особой опасности для конструкций и аппаратов особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм (заложенной прибавки на коррозию). Ее последствия могут быть сравнительно легко учтены. Сплошная коррозия может быть *равномерной*, если процесс протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, и *неравномерной* когда скорость процесса неодинакова на различных участках поверхности. Равномерная коррозия наблюдается, например, при коррозии железных труб на воздухе.

Местная коррозия

При местной коррозии поражаются лишь отдельные участки поверхности детали. Этот вид коррозии значительно опаснее, чем общая, т. к. при сравнительно малых потерях массы материала возможен выход из строя дорогостоящей конструкции. Местная коррозия обычно разделяется на несколько групп:

- точечная/питтинговая;
- язвенная;
- межкристаллитная;
- ножевая;
- щелевая;
- подповерхностная



а–в) общая коррозия: а) равномерная коррозия, б) неравномерная коррозия, в) избирательная коррозия;
г–м) местная коррозия: г) коррозия пятнами, д) язвенная коррозия, е) питтинговая коррозия, ж) сквозная коррозия, з) нитевидная коррозия, и) подповерхностная коррозия, к) межкристаллитная коррозия, л) ножевая коррозия, м) транскристаллитное коррозионное растрескивание

Рисунок 6. Виды коррозионных повреждений металлов и сплавов

С общими определениями различных видов коррозии можно ознакомиться в дополнительных материалах к лекции (см. приложение 4)

Специфическими видами коррозии энергетического оборудования являются: **стояночная, язвенная, подшламовая, водородная, термоусталостная, коррозия под напряжением и межкристаллитная коррозия**, атмосферная, контактная коррозия, кавитация, щелевая коррозия, радиационная. Рассмотрим более подробно эти типы.

Стояночная коррозия является одним из типов электрохимической коррозии. Эта коррозия происходит при останове оборудования. Причиной возникновения стояночной коррозии является воздух, попадающий в трубу, частично заполненную водой. На границе раздела воды и воздуха происходят коррозионные процессы, следствием которых являются язвы. Микроструктура металла практически не изменяется, и остаточная деформация на поврежденных местах не наблюдается. Чаще всего стояночная коррозия происходит в металле законсервированного оборудования, в полости которого проникают вода и воздух. Поэтому для своевременной защиты металла от стояночной коррозии необходимы следующие мероприятия: высушивание оборудования, применение защитных антикоррозионных пленок, создание инертной или восстановительной атмосферы и др.

Язвенная коррозия. Если поражение металла от воздействия коррозии происходит в отдельных точках поверхности металла, то такую коррозию называют язвенной. Язвы являются не только видимыми дефектами, но и концентраторами напряжений. При активном развитии язвенной коррозии, сопровождающейся скоплением язв, в металле могут образовываться трещины.

Подшламовая коррозия. Язвы могут образовываться и развиваться на внутренней поверхности труб под слоем отложений в контакте с пароводяной смесью. Язвы заполняются продуктами коррозии и трудно обнаруживаются. Такой тип коррозии еще называют подшламовой. В пористом слое отложений происходит постоянное повышение концентрации солей, в результате чего образуется коррозионный электролит. Язвы подшламовой коррозии являются опасными дефектами, которые могут привести к образованию трещин.

Термоусталостная коррозия. При воздействии изменяющихся и повторяющихся во времени термических напряжений проявляется термическая усталость. Термические напряжения возникают при наличии перепада температур в сечении металла или по толщине стенки трубы из-за различного теплового расширения нагретых и менее нагретых слоев металла, а также при высоких скоростях нагрева и охлаждения оборудования.

Термическая усталость в сочетании с коррозией (термоусталостная коррозия) может привести к образованию кольцевых или продольных трещин, а затем и к разрушению. Поверхность разрыва

разрушившихся труб от термоусталостной коррозии носит хрупкий характер без заметных следов пластической деформации.

Легированные и жаропрочные стали лучше сопротивляются термоусталостной коррозии, чем углеродистые стали.

Коррозия под напряжением. Распространенным типом электрохимической коррозии является коррозионное растрескивание или коррозия под напряжением. Этот тип коррозии возникает на поверхности деталей, находящихся под нагрузкой или имеющих остаточные напряжения, наблюдается в многочисленных средах.

Видимое проявление КР состоит в появлении на поверхности и последующем углублении в материал трещин, которые напоминают хрупкое разрушение, поскольку их распространение сопровождается небольшой пластической деформацией. Само разрушение происходит практически мгновенно в результате долома по месту наиболее глубокой трещины. Трещины при этом обычно направлены перпендикулярно к действию растягивающих напряжений, а при кручении - под углом 45°.

Для КР характерны следующие особенности:

- образование трещин сопровождается возникновением хрупкости металла;
- возможно возникновение межкристаллитных и транскристаллитных трещин с ветвлениями;
- время индукционного периода до образования трещины зависит от величины приложенных растягивающих усилий.

Для большинства применяемых на практике металлов известен ряд агрессивных сред, которые при определенных условиях могут привести к коррозионному разрушению под напряжением (КРН). Например, все углеродистые стали склонны к КР в растворах щелочей, изменение химического состава этих сталей и усовершенствование процессов их выплавки не привели к полному предотвращению растрескивания в щелочных растворах. Однако результаты исследований одной коррозионной системы нельзя переносить на другую. В среде, не вызывающей видимой коррозии, металл может подвергнуться КРН, которое не происходит в заведомо коррозионной среде, и порой достаточно присутствия ничтожных количеств того или иного агента, чтобы вызвать КРН. Обычно оно протекает в определенных интервалах температуры, электродного потенциала, напряжений и их интенсивности, скорости и продолжительности нагружения, состава материала и режимов его термомеханической обработки. Установлено, что роль агрессивной среды в процессе зарождения и развития трещин под механическим напряжением сводится к следующим факторам:

- локальная коррозия в вершине трещины;
- водородное охрупчивание (разупрочнение) металла вследствие абсорбции водорода металлом из среды;
- адсорбционное понижение прочности металла в результате адсорбции на его поверхности компонентов среды.

Коррозионное растрескивание сплава, чувствительного к этому виду разрушения, происходит в результате серии сложных взаимодействий между подвергающейся деформированию поверхностью сплава, как правило покрытой пленкой, и средой в области вершины трещины. Деформация в вершине трещины способствует реакции, протекающей между обнаженной поверхностью сплава и средой и, следовательно, процессу, который обычно приводит как к растворению металла, так и к поглощению водорода. И то и другое служит причиной распространения трещины.

Скорость распространения трещины определяется двумя кинетическими процессами:

- скоростью деформирования в вершине трещины, которая определяется металлургическими и механическими факторами;
- характеристиками репассивации и растворения поверхности металла в электролите.

Протекающий в системе металл - электролит коррозионный ток является прямым следствием взаимодействия этих двух процессов, причем с увеличением скорости деформирования он логарифмически возрастает.

Образующиеся тонкие трещины в основном проходят по телу зерен-кристаллитов и в этом случае коррозию называют транскристаллитной. Если трещины проходят по границам зерен-кристаллитов, то коррозию называют межкристаллитной.

Межкристаллитная коррозия

Межкристаллитная коррозия является одним из наиболее опасных видов местной коррозии, приводящей к избирательному разрушению границ зерен, что сопровождается потерей прочности и пластичности металлов и сплавов. При межкристаллитной коррозии стали нарушается связь между зёрнами металла. При этом сталь полностью теряет механическую прочность и разрушается даже при незначительных нагрузках.

Из применяемых в теплоэнергетике сталей, межкристаллитной коррозии подвержены хромоникелевые, хромоникельмолибденовые, хромоникельмарганцевые коррозионностойкие стали аустенитного, ферритного, аустенитно-ферритного и аустенитно-мартенситного классов, а также высоколегированные никелевые сплавы.

Опасность заключается в том, что зачастую изменений во внешнем виде изделий, поврежденных межкристаллитной коррозией, не происходит. Коррозия этого вида наблюдается у многих материалов: нержавеющей сталей аустенитного и ферритного классов; никелевых и алюминиевых сплавов и т. п.

Тот факт, что МКК аустенитных сталей наблюдается обычно в сварных конструкциях в зонах, расположенных по обеим сторонам сварного шва, позволяет предположить, что это явление связано с нагревом в определенном интервале температур. Основной причиной межкристаллитной коррозии коррозионностойких материалов является нагрев при обработке давлением или сварке, а также длительная эксплуатация оборудования при температурах выше 450 °С, что приводит к электрохимической гетерогенности между приграничными участками и объемом зерен.

Механизм

Из всех существующих теорий о причине МКК аустенитных сталей наиболее вероятной является теория о выделении карбидов хрома по границам зерна, сопровождающимся обеднением хромом участков металла, прилегающих к границам зерна. При высоких температурах – имеем крупные карбиды. При более низких – карбидную сетку. При дальнейшем соприкосновении обедненные хромом участки стали с агрессивной средой (вода также является агрессивной средой), на этих участках со временем может развиваться межкристаллитная коррозия.

При нагреве аустенитной коррозионностойкой стали до температуры 450 ÷ 850 °С и выдержке ее при этой температуре в течение определенного времени возникает термодинамическая вероятность перехода хрома из свободного в связанное состояние с образованием карбидов хрома Cr_{23}C_6 и их выделением по границам аустенитных зерен. Количество карбидов хрома Cr_{23}C_6 зависит от содержания углерода в стали.

Нагрев стали имеет место при изготовлении (например, сваркой) и эксплуатации оборудования.

Скорость диффузионного перемещения углерода в стали при нагреве превышает скорость диффузионного перемещения хрома. В образовании карбидов хрома Cr_{23}C_6 на границах аустенитных зерен участвует практически весь углерод, диффундирующий к границам из всего объема зерен, а хром, входящий в состав карбида Cr_{23}C_6 , диффундирует только из приграничных слоев зерен, т.к. из-за малой скорости диффузии он не успевает диффундировать из глубины зерен.

В структуре стали возникает локальная химическая неоднородность. Карбиды хрома Cr_{23}C_6 , обогащенные хромом, выделяются по границам зерен, а участки, непосредственно прилегающие к границам зерен, оказываются обедненными хромом. При этом обедненные хромом границы зерен и участки, непосредственно прилегающие к ним, переходят в активное состояние по отношению к зернам, находящимся в пассивном состоянии. Ниже представлена схема диффузионного перемещения хрома, происходящего при нагреве аустенитной коррозионностойкой стали (см. Рисунок 5).

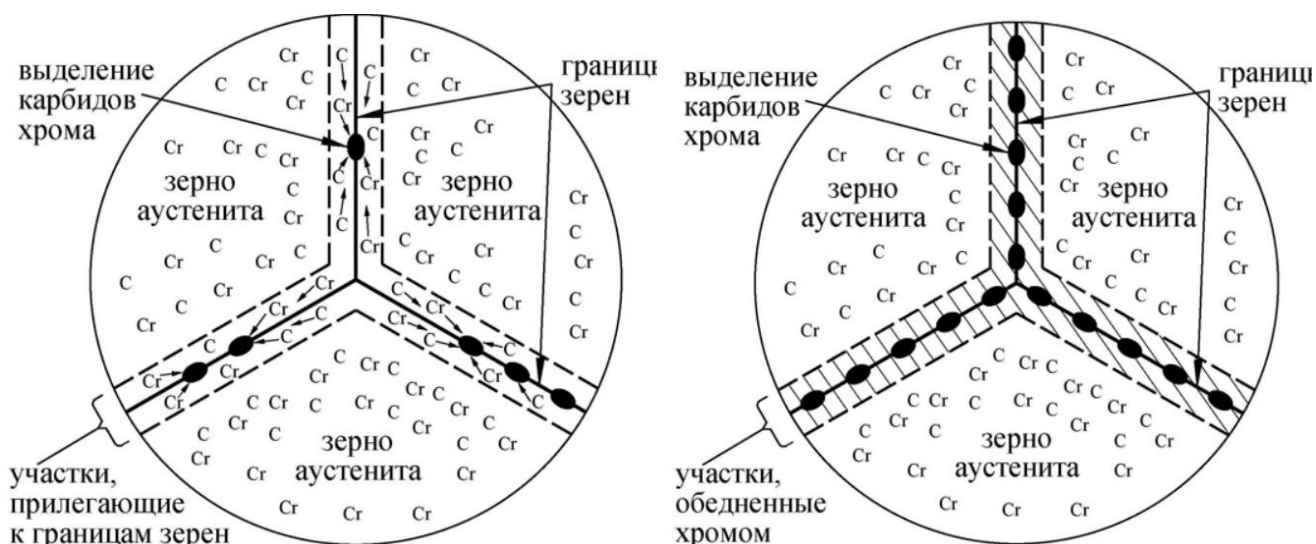


Рисунок 5. Схема диффузионного перемещения хрома при нагреве аустенитной коррозионностойкой стали

В результате диффузии и карбидообразования содержание хрома на границах аустенитных зерен оказывается менее 12 %, т.е. ниже того предела, который обеспечивает коррозионную стойкость стали. Наиболее сильное воздействие на восприимчивость к МКК оказывает, содержание углерода. Чем выше содержание углерода, тем она более восприимчива к данному виду коррозии. При снижении углерода до 0,02(3) % склонность к МКК исчезает.

Для аустенитных сталей температурный интервал интенсивного карбидообразования составляет $(450 \div 750 \text{ (800)})^\circ\text{C}$, для ферритных – от 1000°C . Процесс карбидообразования самопроизвольный и начинается, как только металл попадает в указанные интервалы температур. При этом, температура максимальной восприимчивости зависит от продолжительности нагрева. Так, для сталей 18-8 с содержанием 0,08 % углерода при нагреве в течение нескольких секунд наиболее опасна температура 750°C а при нагреве один час эта температура находится между 550°C и 740°C . Когда время выдержки удлиняется до 1000 часов (например, при работе при повешенных температурах), зона восприимчивости смещается к температурному интервалу $(550 \div 650)^\circ\text{C}$. Изменяя продолжительность выдержки, можно установить, что восприимчивость сначала увеличивается, а затем постепенно уменьшается. Так, сталь 18-8 с 0,08 % углерода при 650°C приобретает максимальную восприимчивость после нескольких сот часов выдержки и становится невосприимчивой к МКК, когда эта выдержка превышает несколько тысяч часов. Длительная выдержка восстанавливает свойства металла. Следует отметить, что восприимчивость сталей 18-8 к МКК сопровождается появлением слабого ферромагнетизма.

Пути предотвращения МКК

Стойкость материала против межкристаллитной коррозии повышают выбором режима термообработки, снижением содержания примесей, легированием элементами, предотвращающими образование нежелательных фаз по границам зерен.

Существуют два основных метода предупреждения возникновения в нержавеющей сталях склонности к МКК.

Первый метод заключается в том, что в состав стали добавляют один или несколько элементов, обладающих большим сродством к углероду, чем хром (Ti, Nb, Ta, Zr, W, V). Чаще всего используется титан, реже ниобий, которые образуют наиболее устойчивые карбиды TiC и NbC. Называют этот метод стабилизацией, в стали, содержащие в своем составе эти элементы – стабилизированными.

Механизм стабилизации заключается в том, что указанные элементы (их называют карбидообразующими) в силу своего большего сродства к углероду, в первую очередь «вытягивают» его из твердого раствора и образуют указанные типы карбидов, при этом хром на образование этих карбидов, не

расходуется и, следовательно, обеднения границ зерен по хрому не происходит. Располагаются эти карбиды в теле зерна и на коррозионные свойства стали заметного влияния практически не оказывают.

Второй метод предотвращения склонности стали к МКК состоит в том, что в стали снижают содержание углерода до 0,03 % и меньше. При этом карбидообразующие элементы в сталь не вводятся, и называют такие стали нестабилизированными.

Когда в стали содержание углерода составляет 0,03 % и ниже, то карбидообразование (в аустенитных сталях) идет при более низких температурах (начинается при 450 °С и заканчивается при 650 °С), и для карбидообразования в этих условиях требуются значительно более длительные выдержки. При температурах порядка (450 ÷ 500) °С диффузионная подвижность углерода еще мала и за время пребывания в этом опасном интервале температур, например, после сварочного цикла металла даже достаточно больших сечений, карбид Cr_{23}C_6 в стали образоваться не успевает, потому что при остывании металл пройдет этот температурный интервал за гораздо меньшее время, чем требуется для образования карбидов. Следовательно, отторжения хрома с границ и приграничных участков зерна не происходит, его концентрация в этих зонах не уменьшается, и условия для снижения коррозионной стойкости металла не создаются.

Вместе с тем снижение содержания углерода в стали, который является элементом внедрения, приводит к понижению прочностных свойств, что не всегда приемлемо. Эта проблема решалась благодаря легированию стали азотом, введение которого в сталь повышает прочностные свойства и стойкость против питтинговой коррозии без ущерба стойкости против МКК.

Низкоуглеродистые стали, кроме того, обладают еще одним значительным преимуществом по сравнению со стабилизированными, обычное содержание углерода в которых составляет (0,08 ÷ 0,12) %. Нестабилизированные стали, в отличие от стабилизированных, не склонны еще к одному виду коррозии – ножевой.

В России большей частью используют аустенитные стабилизированные титаном стали, за границей – не стабилизированные с пониженным содержанием углерода. Это стали марок: 304, 304L, 316, 316L, 430. Стабилизированные являются более дорогими. Производство нестабилизированных сталей стойких против МКК требует применения специального оборудования позволяющее получение низкого углерода без использования дорогостоящих добавок низкоуглеродистого феррохрома. Отечественные марки нестабилизированных сталей: 03X19AG3H10, 03X17AH9, 03X18H11, 03X17H13M2.

Аустенитные коррозионностойкие стали (листовой прокат, трубы) на заводах-изготовителях подвергаются термической обработке: закалке при (1050 ÷ 1150) °С с охлаждением в воде. Такую термообработку называют *аустенизацией*. После аустенизации весь хром переводится в твердый раствор, и сталь не подвержена межкристаллитной коррозии. Однако при сварке конструкции вновь происходит нагрев околошовных участков основного металла, которые приобретают склонность к межкристаллитной коррозии.

Если сталь по каким-то причинам (неправильная термообработка, плохо подобранный режим сварки и т.д.) все-таки приобрела склонность к МКК, то ее можно устранить путем последующей термообработки. Для аустенитных сталей это закалка от температур порядка (950 ÷ 1050) °С с охлаждением на воздухе или в воде, либо стабилизирующий отжиг при (850 ÷ 900) °С в течение нескольких часов (4 ÷ 6) ч с охлаждением на воздухе; для ферритных сталей отжиг при (700 ÷ 800) °С с охлаждением на воздухе или в воде.

Указанные виды термической обработки преследуют одну и ту же цель: растворить карбиды, переводя в твердый раствор составляющие карбидной фазы, и зафиксировать относительно быстрым охлаждением (для аустенитных сталей – закалкой) структуры стали, или путем длительной выдержки при указанных температурах (отжиг) создать условия для разобобщения карбидной сетки на отдельно расположенные фрагменты карбидов с частичным их растворением и выровнять концентрацию хрома в зернах аустенита или феррита.

Склонность к МКК, появляющаяся при нагреве в обозначенном интервале температур, затрудняет также сварку сталей. Около сварного шва появляется зона, где температура при сварке достигала неблагоприятного интервала температур и, следовательно, произошло выпадение карбидов по границам зерен. Для сварных конструкций применяются хромоникелевые аустенитные стали, легированные элементами стабилизаторами – титаном или ниобием, являющимися сильными карбидообразователями.

Для полного связывания углерода содержание титана в сталях в $5 \div 7$ раз, а ниобия в $10 \div 12$ раз должно превышать содержание углерода. Склонность к межкристаллитной коррозии также уменьшается при введении в сталь молибдена, ванадия, кремния.

На АЭС наибольшее применение имеет хромоникелевая аустенитная сталь, стабилизированная титаном, марки 08X18H10T, из которой изготавливаются различные системы. Находят также применение и другие марки хромоникелевых сталей с титаном: 08X18H12T, 12X18H10T.

Питтинговая коррозия

Точечная (питтинговая) коррозия – это форма локальной коррозии, происходящей на отдельных участках поверхности металла, приводящей к образованию небольших углублений различных размеров, в то время как другие части поверхности могут оставаться полностью нетронутыми.

Точечная (питтинговая) коррозия характерна для алюминиевых сплавов и нержавеющей стали. Низколегированная сталь подвергается коррозии этого вида крайне редко.

Практически обязательным условием развития питтинговой коррозии является воздействие хлоридов.

Питтинговая коррозия представляет собой разрушение в виде отдельных мелких (не более 1–2 мм в диаметре) и глубоких язвочек (глубина больше поперечных размеров);

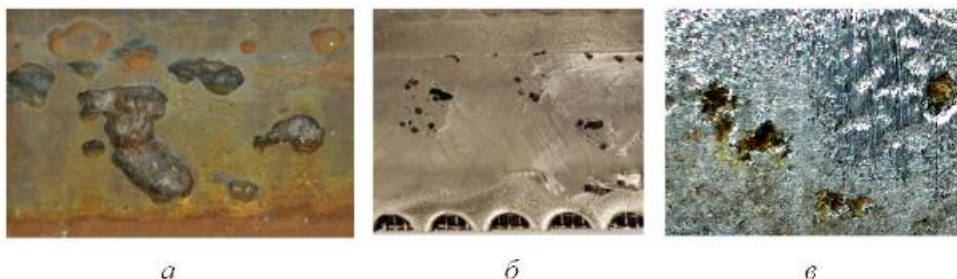


Рисунок 6. Питтинги на поверхности малоуглеродистой стали (а), нержавеющей аустенитной стали (б) и алюминиевом сплаве

Все виды локальной коррозии (а их 15 видов) начинаются с питтинговой коррозии. Почему? Потому что она является одним из основных и часто встречающихся механизмов разрушения металлов и сплавов. Питтинги вызывают разрушение из-за перфорации и являются началом таких видов коррозионного разрушения, как коррозионное растрескивание под напряжением, щелевая коррозия, фреттинг-коррозия, усталостная коррозия, микробиологическая коррозия, ударная коррозия, эрозия-коррозия и кавитация.

Причины питтинговой коррозии

Склонность сплавов к питтинговой коррозии определяется внутренними и внешними факторами.

Внутренние факторы

- природа металла и сплава. Железо, никель, алюминий, титан и их сплавы, особенно нержавеющие стали и никелевые сплавы подвержены питтинговой коррозии;
- состояние поверхности металла, присутствие пассивной плёнки и загрязнений. Шероховатые поверхности менее стойкие, чем отполированные;
- местные нарушения свойств защитных покрытий;
- термообработка.

Внешние факторы

- природа среды: наличие ионов-активаторов (галогенидов, особенно хлорид- и бромид-ионов) и кислые среды более способствуют развитию питтинговой коррозии;
- различие концентрации кислорода в растворе (дифференциальные аэрационные ячейки);
- отложения (осадки неорганического и органического происхождения);

- условия: повышение температуры, скорость и режим потока жидкости; особенно опасна стагнация. Застойные зоны с большей вероятностью приведут к появлению питтинговой коррозии, особенно, если есть вещества, способные оседать из жидкости на поверхность металла. Очень сильная напор рабочей среды может привести к питтингу;
- конструктивные особенности изделий.

Наиболее существенное влияние на протекание питтинговой коррозии оказывает содержание **хлоридов (Cl⁻) и температура**. Растворы NaCl, морская вода (где хлоридов около 3,5%), смеси соляной и азотной кислот являются идеальными средами для питтинговой коррозии. Есть и другие ионы, вызывающие питтинговую коррозию, например, Br⁻, I⁻, S₂O₃²⁻, OCl⁻. Но обычно говорят о хлоридах, потому что они самые распространённые в промышленных и природных растворах.

Важным фактором является наличие определенных фаз в сплавах (в частности, включения сульфида марганца). Они появляются в сталях, так как сера и марганец всегда присутствуют в железных рудах.

Фаза феррита (α-Fe) может быть вредной для аустенитных сталей (особенно в сварочных швах) при определённых условиях окружающей среды. Присутствие феррита при концентрации более 3% является слабым местом в сварочных швах нержавеющей сталей, так как отсутствие хрома превращает эти зоны в обычную углеродистую сталь, не стойкую против питтинговой коррозии. Вот почему иногда мы наблюдаем поражения питтингами именно сварочных швов. Поэтому существует требование к содержанию феррита не более 2% в сварочных швах нержавеющей сталей.

Чистая и гладкая поверхность сталей повышает стойкость против питтинговой коррозии. Загрязнение поверхности нержавеющей стали углеродистой сталью в результате сварки вблизи изделий из углеродистой стали значительно ускоряет начало питтинговой атаки.

К питтингам может приводить не только сама по себе питтинговая коррозия, но и следующие виды коррозии:

- щелевая – можно рассматривать как частный случай питтинговой коррозии;
- гальваническая;
- эрозия и кавитация;
- микробиологическая;
- коррозия при температуре точки росы;
- селективная;
- фреттинг-коррозия;
- усталостная.

Также питтинговая коррозия опасна ещё и тем, что именно питтинги провоцируют и приводят к другим, тоже мало предсказуемым и не контролируемым видам коррозии, таким как коррозионное растрескивание под напряжением, усталостная коррозия и фреттинг-коррозия. Т.о., все начинается с питтинга.

Механизм питтинговой коррозии (ПК)

Питтинги зарождаются на микроскопическом уровне в пассивной плёнке в местах дефектов (механических и физико-химических). Обнаружение ранних стадий питтинговой коррозии требует методов измерения микроскопических явлений, происходящих на уровне атомов.

Для возникновения и протекания ПК необходимо выполнение ряда условий:

- пассивирующая среда (требуется пребывание металла в пассивном состоянии);
- наличие в растворе аниона - активатора в количестве, превышающем минимальную (критическую) концентрацию;
- наличие в растворе окислителя, способного сместить потенциал коррозии положительнее потенциала питтингообразования;
- питтинг образуется на поверхности металлов, находящихся в пассивном состоянии;

- развитию питтинга способствуют дефекты пассивирующей пленки (структурные неоднородности, посторонние включения, поры); особенно уязвимы для питтинга ребра, риски, границы лакокрасочных покрытий;
- в растворе должны одновременно присутствовать активаторы питтинговой коррозии (Cr^- , Br^- , CN^- , SO_4^{2-}) и пассиваторы металла, как правило, содержащие кислород (OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-).

Питтинги развиваются по следующему пути:

- зарождение (возникновение) питтинга;
- развитие (рост) питтинга;
- прекращение роста питтинга (репассивация).

Часто необходимо ждать довольно долго (иногда 60 дней и более), чтобы «родился» питтинг. Но это не значит, что он будет расти всё время по какому-то определённом закону. Он может замедлять свой рост, «залечиваться» или ускоряться, соединяться с другими питтингами до появления катастрофического отверстия. Сценарий развития непредсказуем.

Зарождение питтинга происходит в местах дефектов пассивной пленки (царапины, разрывы, неоднородность сплава, различные интерметаллические включения) при достижении определенного электрического потенциала на поверхности сплава – потенциала питтингообразования. Питтинги развиваются по следующему пути:

Из-за неоднородности поверхности на нержавеющей стали под пассивной плёнкой будут образовываться питтинги разной формы, плотности и размера. Форма, плотность, размер и глубина образовавшихся питтингов зависят от концентрации анионов, температуры и режима течения жидкости. Чем медленнее течет раствор, тем больше время контакта анионов с поверхностью металла и тем выше вероятность повреждения плёнки и возникновения питтинга.

Развитие питтинга происходит по электрохимическому механизму вследствие растворения пассивной защитной оксидной плёнки и слоя под ней. Иногда эту стадию делят на две. На первой стадии, называемой активационной, происходит интенсивный рост питтинга. На второй стадии, называемой диффузионной, происходит замедление роста питтинга из-за расширения его площади и возникающих диффузионных ограничений.

Прекращение роста питтинга. Вновь образованные питтинги, которые не развиваются, могут репассивироваться.

Методы определения стойкости металлов и сплавов против питтинговой коррозии

Лабораторные методы испытаний были разработаны для определения сопротивления металлов питтинговой коррозии. Эти испытания преследуют две основные цели. Во-первых, дать возможность ранжировать каждый сплав в порядке стойкости против питтинговой коррозии. Во-вторых, как мера контроля качества нержавеющей стали, чтобы гарантировать, что определенные партии стали произведены с получением не только правильного состава, но также надлежащим образом прокатаны и подвергнуты соответствующей термообработке.

Эквивалент (коэффициент) питтингообразования (PREN – pitting resistance equivalent number)

Оценка сопротивления питтингу может быть сделана на основе расчета эквивалентного числа сопротивления питтингу (PREN):

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N},$$

где: %Cr (хром), %Mo (молибден), %N (азот) – массовая концентрация трёх важных компонентов нержавеющей стали. Обратите внимание, что множитель перед Cr – 1, перед Mo – 3,3, а перед N – 16. Этот факт указывает на возрастающую роль Mo и N в нержавеющей сталях в их стойкости против питтинговой коррозии, поэтому необходимо выбирать сталь как можно с большим значением PREN.

Общее правило: в морской воде рекомендуется применять нержавеющие стали с $\text{PREN} > 40$. Как правило, это нержавеющие стали, содержащие не менее 6% Mo и 0,2%N.

Необходимо отметить, что Мо является дорогой добавкой, азот дешевый. Некоторые авторы считают, что вольфрам W тоже положительно влияет на стойкость стали против питтинговой коррозии. Поэтому необходимо найти баланс в стоимости сплава и его стойкости против питтинговой коррозии. К сожалению, Мо обладает отрицательным свойством в сварочных швах.

Критическая температура образования питтингов (CPT – critical pitting temperature)

Вторым критерием стойкости к ПК является значение критической температуры питтингообразования.

CPT определяется как самая низкая температура, при которой начинается питтинговая коррозия на металлической поверхности. Ниже этой температуры нержавеющая сталь не подвержена питтинговой коррозии при воздействии агрессивных хлоридных растворов или когда подвергается постоянному анодному потенциалу в агрессивной среде. Эксперимент с постоянным анодным потенциалом может быть проведен для определения CPT путем повышения температуры испытания до тех пор, пока не возникнет большой ток питтингообразования. CPT – это температура, при которой плотность тока превышает 100 мкА/см² в течение не менее 60 с. Значения CPT являются более точным и надежным средством для сравнения различных типов нержавеющих сталей, чем значения PREN.

Влияние сварки

Процесс сварки приводит к металлургическим изменениям как в зоне плавления сплава, так и в зоне термического влияния. В большинстве сплавов при сварке происходит некоторое ухудшение стойкости против питтинговой коррозии. Так, сплавы с высоким содержанием Мо особенно чувствительны к микросегрегации в зоне плавления, что приводит к снижению сопротивления питтингу.

Эти эффекты можно свести к минимуму, если использовать надлежащие материалы электродов и соответствующие методы сварки. Важно запрашивать у поставщиков сплавов правильную информацию.

Меры по уменьшению, предупреждению и контролю питтинговой коррозии

Существует довольно широкий спектр мер по предотвращению и контролю питтинговой коррозии.

- Перед тем, как выбрать сплав, необходимо **изучить физико-химический состав окружающей среды**, контактирующей с ним, и **условия эксплуатации** (температуру и гидродинамический режим, возможность стагнации жидкости). Если в воде присутствуют микроорганизмы, то необходимо предусмотреть меры по периодическому введению биоцидов (например, гипохлорит натрия) и постоянному контролю микроорганизмов и самих биоцидов. Можно воду фильтровать через специальные биологические фильтры, но учтите, что это процесс довольно медленный.

- Проектируйте оборудование так, чтобы избегать образование щелей и застойных зон.
- Правильно выбирайте материалы с повышенной стойкостью против питтинговой коррозии. Используйте сплавы с достаточно высоким содержанием хрома, молибдена и азота. Как правило, такими сплавами являются аустенитные и дуплексные нержавеющие стали. Помните, что добавка молибдена существенно увеличивает стойкость сплава против питтинговой коррозии.

- Тщательный подбор сварочных материалов разработка технологии сварки.
- Подготовка поверхности оборудования перед эксплуатацией (устранить неровности, дефекты, включения и все загрязнения на поверхности, особенно свободное железо и окалину, а затем проведите пассивацию поверхности нержавеющей стали. Зеркальная поверхность наиболее стойка против питтинговой коррозии).

- Ингибиторы коррозии: нитраты (NO₃⁻), гидроксиды (OH⁻) и фосфаты (PO₄³⁻) уменьшают образование питтингов в присутствии Cl⁻ в окружающей среде. Использование этих анионов основано на их избыточной адсорбционной способности на поверхности нержавеющих сталей по сравнению с хлоридами.

- Электрохимическая защита: катодную и анодную (для пассивных металлов), иногда вместе с ингибиторами. Катодная защита предохраняет металлическую поверхность от коррозии, превращая ее в катод или заряжая отрицательным зарядом. Анодная защита предусматривает содержание металлической конструкции в пассивном состоянии.

- Покрyтия: изолируют металлические поверхности от воздействия хлоридов и других агрессивных компонентов.

Примеры питтинговой коррозии в промышленности

По-видимому, не существует промышленности и установок, где бы не происходила питтинговая коррозия. Более всего страдают нержавеющие стали. Все нержавеющие стали можно считать восприимчивыми к питтинговой коррозии, но их сопротивление сильно различается.

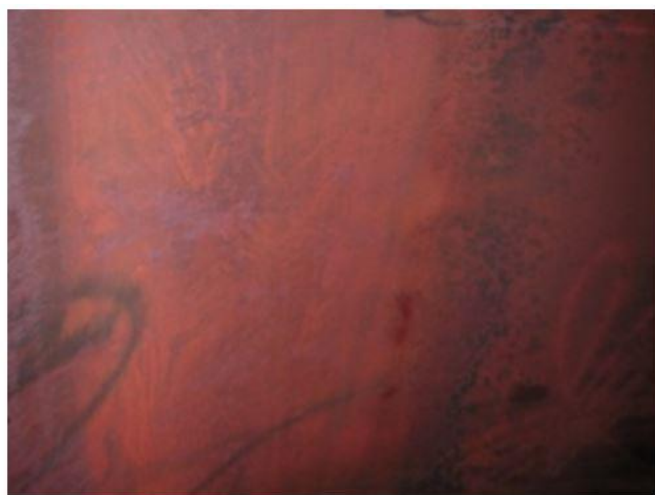
Питтинговая коррозия малоуглеродистых сталей

Причин питтинговой коррозии малоуглеродистых сталей существует довольно много. И даже не обязательно присутствие хлоридов. Например: питтинговая коррозия углеродистой стали в чистой воде

Деаэрированная вода поступала в парогенератор при температуре 90°C и давлении 5 бар. В линии не было измерителя растворенного кислорода в течение 4 лет. Таким образом, качество воды в этот период было неизвестно. Кислородомер, установленный на 5-й год, регистрировал высокие концентрации растворенного кислорода в деаэрированной воде, до 200 ppb, когда допустимая максимальная концентрация должна была быть не более 30 ppb. Питтинги были обнаружены на дне корпуса парогенератора через 5 лет (рис. 6). На внутренней поверхности стенок парогенератора образовалась красно-коричневая ржавчина, что указывало на присутствие растворённого кислорода в воде и паре.



а



б

Рисунок 7. Питтинговая коррозия углеродистой стали в чистой воде. Причина: аэрационные пары (кислородная коррозия, питтинговая коррозия из-за растворенного кислорода).

а – днище корпуса парогенератора; б – стенка парогенератора

Решение: поддерживать концентрацию растворенного кислорода в деаэрированной воде менее 30 ppb.

Атмосферная коррозия

Атмосферной коррозией называют разрушение металлов и сплавов во влажном воздухе при обычной температуре. Это самый распространенный вид коррозии. Достаточное количество арматуры эксплуатируется в атмосферных условиях. Атмосферная коррозия металлов носит, в основном, электрохимический характер и протекает в тонких слоях влаги, сконденсировавшейся на поверхности металла.

Основными факторами, определяющими скорость коррозии в атмосфере, являются:

- степень увлажненности поверхности корродирующих металлов (критическая влажность промышленной атмосферы составляет в среднем 60 %. При относительной влажности атмосферы выше критической скорость атмосферной коррозии резко увеличивается);
- наличие загрязнений;
- температура.

По степени увлажненности поверхности металлов и сплавов коррозию принято разделять на: мокрую, влажную, сухую.

По механизму своего воздействия мокрая и влажная коррозия относятся к электрохимической коррозии, а сухая – к химической коррозии.



- *мокрая атмосферная коррозия — коррозия при наличии на поверхности металла видимой пленки влаги толщиной от 0,1 мкм до 0,1 мм. Этот тип коррозии наблюдается в атмосфере со 100 % влажностью и при наличии капельной конденсации влаги, в условиях дождя;*
- *влажная атмосферная коррозия, когда на поверхности металла образуется тончайшая, невидимая пленка влаги. Такая пленка, толщиной от 10 нм до 0,1 мкм, возникает при относительной влажности воздуха около (60 ÷ 70) %;*
- *сухая атмосферная коррозия – коррозия при полном отсутствии влаги на поверхности металла. В этом случае толщина пленки обычно не превышает 10 нм. Сухая атмосферная коррозия протекает если относительная влажность воздуха составляет 60% и меньше. Механизм сухой коррозии металлов представляет собой чисто химический процесс взаимодействия агрессивных газов с окисленной поверхностью. В сухом воздухе на поверхности металла образуются окисные пленки, которые снижают дальнейшее окисление металла. Если в воздухе имеются другие газы, например сернистые соединения, защитные свойства пленки могут снизиться и скорость коррозии в связи с этим возрастет.*

Т.о, на скорость атмосферной коррозии оказывает существенное влияние степень увлажненности поверхности, т. е. толщина слоя влаги. С увеличением толщины влажной пленки на поверхности металла скорость коррозии вначале резко повышается за счет увеличения электропроводности электролита, а затем незначительно снижается вследствие уменьшения скорости диффузии кислорода к поверхности металла.

На скорость атмосферной коррозии металлов оказывает влияние также состав пленки влаги, температура, контакт с другими металлами. Примеси в воздухе очень сильно влияют на скорость атмосферной коррозии. Состав пленки влаги на поверхности металла и степень ее агрессивности зависят от загрязненности воздуха и характера этих загрязнений. Промышленные газы (SO_2 , SO_3 , CO_2 , H_2S , NH_3 , Cl_2 , HCl), попадая в пленку влаги на поверхности металла, увеличивают ее электропроводность, гигроскопичность продуктов коррозии, действуют как депассиваторы (например, SO_2 , HCl). Твердые частицы (например, частицы угля), попадающие на поверхность металла, способствуют адсорбции различных газов, конденсации влаги. Наиболее агрессивными являются сильно загрязненные индустриальные атмосферы, наименее активными – чистые и сухие континентальные атмосферы.

На скорость атмосферной коррозии металлов оказывают влияние резкие температурные колебания. Повышение коррозионной агрессивности при переходе от отрицательных к положительным температурам объясняется повышением скорости электрохимических процессов в связи с переходом пленки влаги на поверхности металла из твердого агрегатного состояния в жидкое. При снижении температуры вечером и ночью относительная влажность воздуха резко увеличивается, что приводит к выпадению росы на поверхности металлов и увеличению электрохимической коррозии. На скорость атмосферной коррозии значительно влияет контакт двух металлов, обладающих различными значениями электродных потенциалов.

Контактная коррозия

Контактная коррозия – вид коррозионного разрушения, который наблюдается при контакте двух разнородных металлов, т.е. которые обладают разными электрохимическими свойствами. Нельзя просто так взять, и соединить два разных металла. Точнее можно, но могут быть проблемы. Как правило, соединения разных металлов всегда подвержены коррозии (если не электролитической, так атмосферной). Но некоторые пары металлов корродируют намного сильнее. При соприкосновении двух металлов, и наличия электролита начинается процесс электрохимической коррозии. Ознакомится с информацией о допустимости контактов металлов в изделиях можно в ГОСТ 9.005.

Необходимо избегать механического соединения деталей, изготовленных из металлов с заметно разными электрохимическими потенциалами (**контактная коррозия возникает при разности потенциалов более 0,5 В**). Например, недопустимо соединять латунные детали алюминиевой заклёпкой. Для выбора материалов в этих случаях можно руководствоваться рядом электрохимических потенциалов и рядом напряженности металлов (металлы расположены в порядке убывания активности в ряду напряжений). Чем дальше находятся металлы в ряду, тем больше потенциал в их паре, тем интенсивнее реакция.

При контактной коррозии анодом будет тот металл, который обладает более электроотрицательным потенциалом (находится левее в ряду), катод при этом имеет более электроположительный. Скорость растворения катода может быть выше, ниже либо равна его собственной скорости растворения в том же электролите.

При неправильно выбранном контакте металлов и сплавов данный вид коррозионного разрушения выводит из строя множество сложных металлических конструкций. Контактная коррозия наблюдается, например, в системах алюминий (и сплавы алюминия) – углеродистая сталь, медь – железо, и т.д. Контактная коррозия также может наблюдаться при контакте изделий из одного и того же металла, но соединенных при помощи пайки либо сварки. Сварной (спаечный) шов будет отличаться электрохимическими свойствами от основного металла. Различная механическая обработка стали (металла) также может вызвать контактную коррозию даже у одного и того же металла.

Скорость растворения анода во много зависит от разности потенциалов между катодом и анодом. Процессы вторичного осаждения продуктов растворения анода, ионизации кислорода играют при этом не последнюю роль и могут существенно повлиять на ход и скорость процесса.

Примеры контактной коррозии

Пара медь – железо. Железо в ряду левее, и оно разрушается

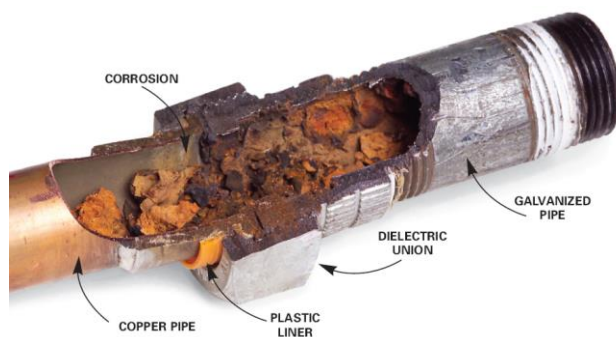


Рисунок 8. Пример контактной коррозии

Чтобы такого не происходило медная труба должна соединяться через изолирующую пластиковую вставку, исключающей электрический контакт металлов. Но если вставка будет повреждена — начинается процесс коррозии.

Нержавеющая сталь и оцинкованное железо. Цинк разрушился, обнажив железо (9):



Рисунок 9. Пример контактной коррозии

Стальной болт -медная гайка, медный болт -стальная гайка, и алюминиевый болт-медная гайка (Рисунок 10).

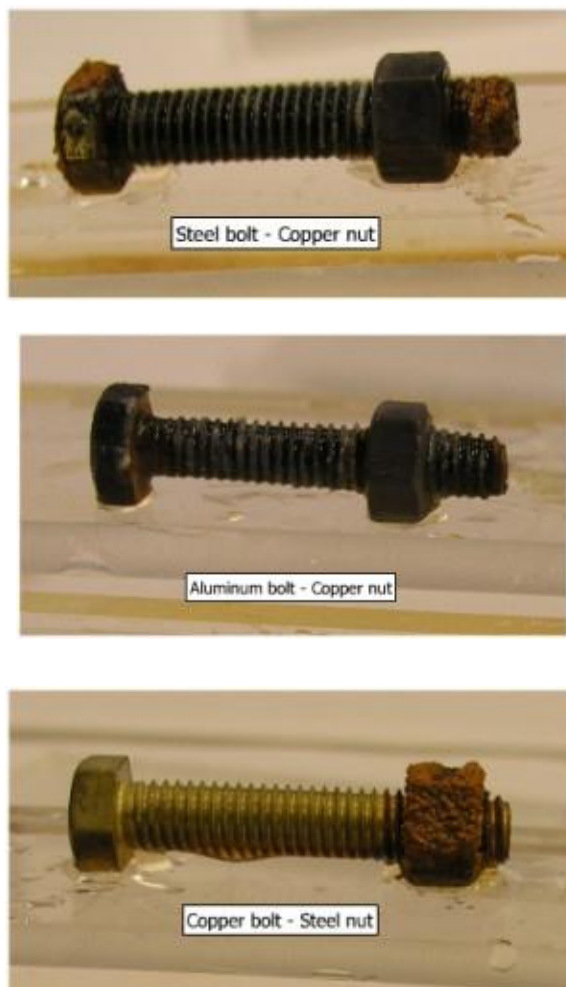


Рисунок 10. Пример контактной коррозии: Стальной болт-медная гайка, медный болт -стальная гайка, и алюминиевый болт -медная гайка

Примеры, недопустимых гальванических пар в качестве справочного материала приведены в Приложении 5.

Скорость контактной коррозии

Соотношение площади поверхности анодного и катодного металла. Пока площадь катодной поверхности (более благородный металл гальванической пары) очень мала по сравнению с площадью анодной поверхности (менее благородный металл), никаких изменений в коррозионном поведении не наблюдается. То есть, если большой по размеру анод соединить с маленьким катодом, то анод будет ржаветь медленно, а если сделать наоборот, то быстро. Типичные примеры можно найти, когда крепеж из нержавеющей стали используется на компонентах из алюминия или оцинкованной углеродистой стали. Даже в агрессивных условиях эти контакты практически не вызывает гальванической коррозии.

В атмосферных условиях иногда трудно количественно определить оптимальные пропорции анодных и катодных поверхностей. Однако для практической оценки это может и не потребоваться. Обычно достаточно рассмотреть систему в целом. В комбинациях материалов крепеж всегда должен быть изготовлен из более благородного материала, чтобы катодная поверхность была небольшой. Однако обратная ситуация может вызвать проблемы. Если небольшой анод окружен большим катодом, может возникнуть гальваническая коррозия.

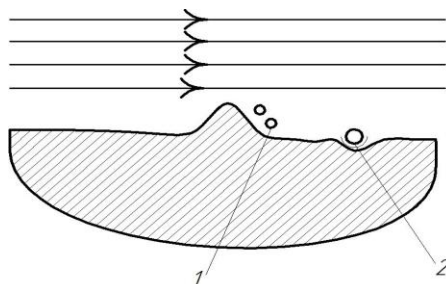
Коррозионная кавитация

Возникает при очень быстром движении среды и сильном ударном механическом ее действии на металл, что приводит к возникновению трещин, глубокой язвенной коррозии, переходящей в механические разрушения (выкрашиванию и раздроблению зерен).

Возникающие при движении рабочей среды пузырьки, заполненные парами этой жидкости, потоком жидкости выносятся в зону повышенного давления, где происходит конденсация паров и резкое захлопывание пузырьков (смыкание жидкости). При смыкании пузырьков пара, в жидкости возникают периодические гидравлические удары, что приводит к образованию микротрещин, которые снижают прочность металла и вызывают местную концентрацию напряжений. В результате этого частицы металла начинают выкрашиваться.

Возникновение пузырьков в движущейся жидкости связано с возникновением в ней зон повышенного и пониженного давления из-за различных условий обтекания жидкостью поверхности твердого тела. Наличие выступов на поверхности твердого тела приводит к увеличению скорости движения и уменьшения давления в этой части потока. Схема возникновения пузырьков при кавитации – 1 – зона накопленного давления; 2 – зона повышенного давления – захлопывания пузырьков

Рисунок 11.



1 – зона накопленного давления; 2 – зона повышенного давления – захлопывания пузырьков

Рисунок 11. Схема возникновения и захлопывания пузырьков в движущемся потоке жидкости

Щелевая коррозия

Еще один интересный вид коррозии часто встречающейся при эксплуатации ТПА. В реальных конструкциях трудно полностью избежать образования щелей и зазоров между однородными материалами.

Щелевая коррозия подразумевает усиленное коррозионное разрушение в щелях, трещинах, зазорах (фланцевые, резьбовые соединения, места неплотного соединения металла с резиновыми или другими прокладочными материалами и т.д.). Щелевая коррозия может протекать как в атмосфере воздуха или газовой смеси, так и в условиях смачивания электролитом (морская вода). В морской атмосфере наблюдается в щелях и зазорах между металлом (трубопровода, днища корабля или любой другой конструкции, омываемой водой) и обрастающими организмами (водоросли, полипы, различные микроорганизмы).

Данный вид коррозии возникает из-за затрудненного доступа кислорода воздуха посредством диффузии в область щели, что приводит к разным уровням концентрации растворенного кислорода в общем электролите (так называемой кислородной ячейке). Происходят две частичные реакции на различных участках поверхности. Восстановление кислорода происходит на наружных участках, где концентрация кислорода выше и куда есть свободный доступ окружающего воздуха, а анодная реакция растворения металла происходит внутри щели, что приводит к локальному разрушению (например, образованию язв). Данный вид коррозии может также возникнуть на участках под шайбами и уплотняющими прокладками в том случае, если они не защищены от попадания воды (Рисунок 12).

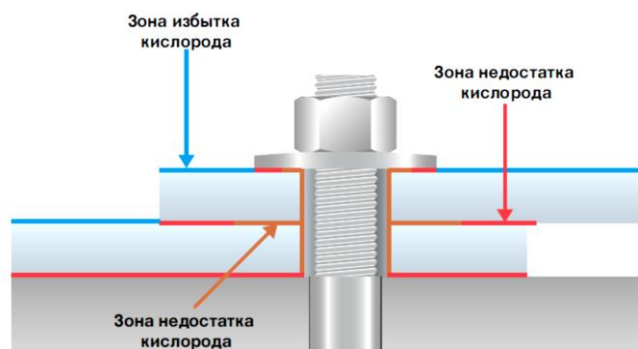


Рисунок 12. Возможные участки образования щелевой коррозии на крепежных элементах

В щели возникает макроэлемент. В ее вершине и середине скапливается большое количество продуктов коррозии – они будут являться анодом, а края (места с более свободным подводом окислителя к поверхности) будут играть роль катода.

Существуют ограничения минимального и максимального размера трещины, при котором возможна коррозия. Если щель слишком узкая, то в нее не сможет проникнуть электролит, без которого коррозия невозможна. При слишком широкой щели доступ кислорода не ограничен, и кислородная ячейка не образуется и, соответственно, разность в концентрации кислорода не возникает. Однако конкретная ширина щели, при которой может возникнуть коррозия, зависит от нескольких факторов, например, типа используемых металлов, коррозионной среды и частоты смены среды с сухой на влажную и наоборот.

В практике защиты конструкций от щелевой коррозии существуют следующие методы:

- *Рациональное конструирование* более предотвращает возникновение коррозионного разрушения, чем защищает металл. Оно предусматривает при проектировании размещать соединения, зазоры так, чтобы исключить попадание и застой влаги (агрессивной среды) или вовсе от них отказаться.
- Рекомендуется вместо резьбовых соединений использовать сварные стыковые, которые в свою очередь, с точки зрения защиты металлов от щелевой коррозии, они имеют значительные преимущества перед нахлесточными. Заклепочные соединения также желательно заменять сварными.
- Если же избежать образования щелей и зазоров никак нельзя, то сама конструкция должна быть так спроектирована, чтоб влага не задерживалась в зазорах.
- Желательно избегать острых углов, ниш и т.п. (мест, где будет задерживаться и конденсироваться влага). Если поверхность металла все же в каких-либо местах образует небольшие щели, то необходимо исключить контакт этого зазора с пористыми материалами (древесина, асбест и т.п.), которые впитывают и удерживают в себе влагу.
- Использование *материалов мало или вообще не склонных к щелевой коррозии*. К ним относятся стали марки X18H12M3T (хромоникелевая сталь с добавками молибдена), X28 (высокохромистая). Еще титан, его сплавы обладают хорошей стойкостью к данному виду коррозионного разрушения.
- *Уплотнение щелей и зазоров*. Один из основных методов защиты от щелевой коррозии. В уже «забитые» щели влага не попадает. В качестве уплотнителей используют различные виды полимерных материалов, смазки, резины, которые заполняют щели, а также исключают появление зазоров.

Коррозионная усталость

Процесс постепенного накопления повреждений материала под действием переменных напряжений и воздействия коррозионно-активных сред. Образование и развитие усталостных трещин сопровождается проникновением коррозионной среды в эти трещины и облегчает разрушение. Этому виду разрушения подвержены практически любые конструкционные материалы на основе железа, алюминия, титана, меди и других металлов. Особая опасность коррозионно-усталостного разрушения состоит в том, что оно может проходить практически в любых, в том числе таких слабых коррозионных средах, как влажный воздух, газы, влажные машинные масла и др. Поэтому коррозионная усталость металлов и сплавов наблюдается во всех отраслях техники, прежде всего в энергетической, нефтегазодобывающей, горнорудной промышленности, в морском, наземном и воздушном транспорте.

Прогрессирующий рост трещин усталости обусловлен с одной стороны низким значением электродного потенциала в месте концентрации напряжений, а с другой – легким разрушением защитной оксидной пленки в устье трещины при переменном нагружении.



Радиационная коррозия

Конструкционные материалы под действием облучения испытывают структурные превращения, оказывающие отрицательное влияние в первую очередь на механические свойства и коррозионную стойкость. Из всех видов облучения наиболее сильное влияние оказывает нейтронное облучение.

Конструкционные реакторные материалы одновременно подвергаются облучению и работают в контакте с водой и паром. Нейтроны, соударяясь с поверхностью металла, вызывают смещения атомов в кристаллической решетке. Помимо смещений большие нейтронные потоки за счет своей энергии возбуждают атомы, усиливают их колебания (это явление названо «радиационной тряской»), что сопровождается локальным повышением температуры. Происходит упрочнение металла, но он теряет свою вязкость.

Наиболее резко охрупчивание аустенитных сталей проявляется после облучения в температурном интервале ($250 \div 350$) °С. При высокотемпературном облучении большими нейтронными потоками в аустенитных сталях и сплавах на основе Ni, Ti, Mo, Zr, Вe зарождаются и растут вакансионные поры, а более подвижные межузельные атомы уходят на дальние стоки (краевые дислокации, границы зерен и др.), что приводит к заметному увеличению объема металла – радиационному распуханию.

Объем аустенитных сталей, облученных при рабочей температуре 450°С, линейно растет с увеличением нейтронного потока. Объем может увеличиться на 20 % и более. Распухание усиливается в результате скопления в микропорах газов, образовавшихся при облучении. Легирование хромоникелевых сталей титаном, молибденом, ниобием снижает их распухание. Высокохромистые ферритные и перлитные стали с меньшей растворимостью водорода характеризуются меньшей склонностью к распуханию.

Конструкционные реакторные материалы, подвергающиеся облучению, работают в контакте с водой и паром. Вследствие радиолиза меняется состав электролита – происходит разрушение молекул воды с образованием ионов и атомов кислорода, водорода и щелочных гидроксид-ионов OH⁻. Образующийся кислород окисляет металл, а водород его наводороживает и тем самым дополнительно охрупчивает. Радиолиз воды и увеличение концентрации гидроксид-ионов способствует растворению поверхностных оксидных пленок, в обычных условиях защищающих металл от коррозии. Аустенитные хромоникелевые стали во влажном паре подвержены межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию.

Основные способы защиты металла от коррозии

При разработке методов защиты от коррозии используют различные способы снижения скорости коррозии, которые выбираются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Методы защиты металлов от коррозии различаются по механизму защитного действия и по способу применения защиты.

На скорость коррозии оказывают существенное влияние материал, из которого изготовлено оборудование, его конструкционные особенности, природа агрессивной среды и условия эксплуатации.

Коррозию металлов можно замедлить изменением их стационарных потенциалов, пассивированием, нанесением защитных покрытий, снижением концентрации окислителя в коррозионной среде, изоляцией поверхности металла от окислителя и т. д. По способу реализации все методы защиты металлов от коррозии можно разделить на несколько групп (см. схема 2)

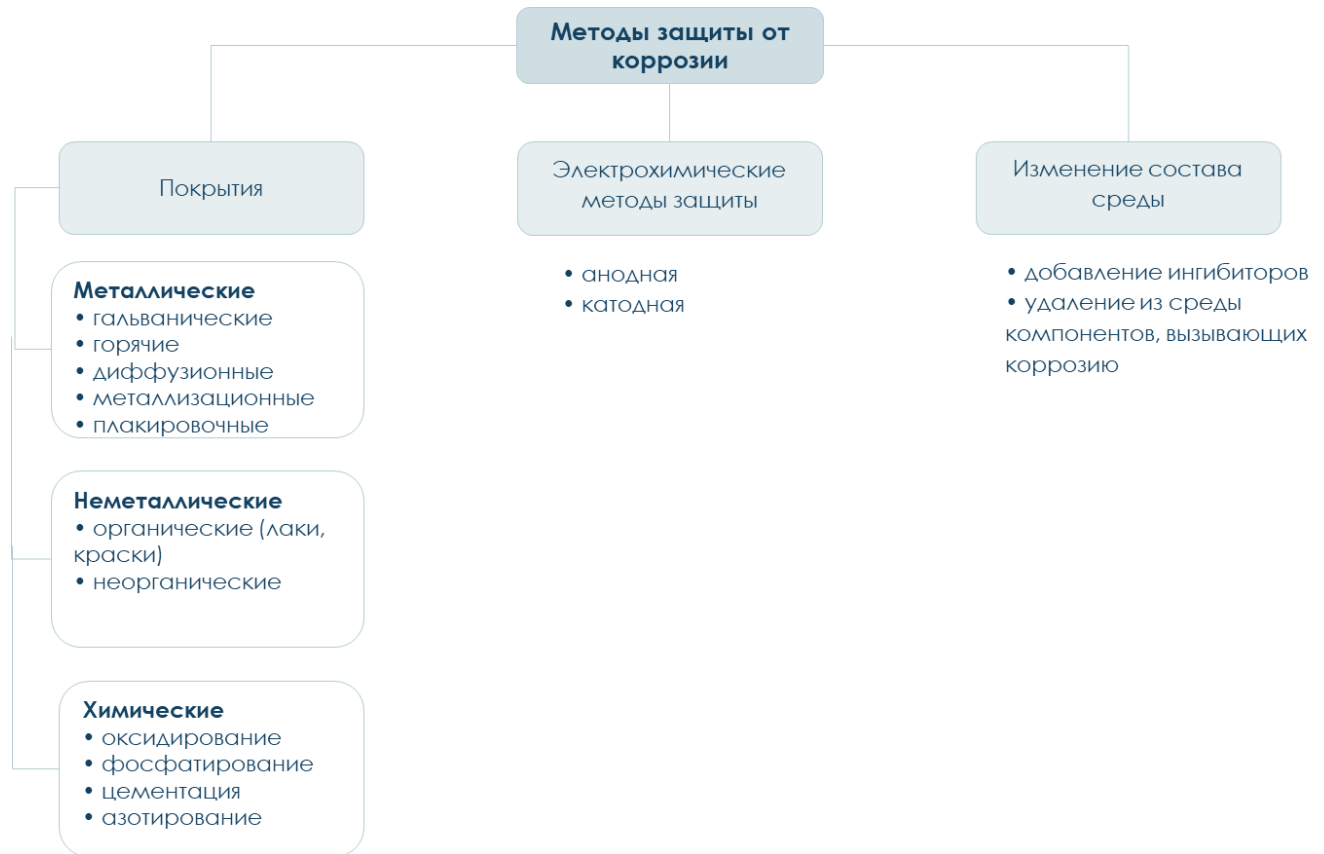


Схема 2. Общая классификация методов защиты от коррозии

Покрытия

По своему назначению покрытия делятся на:

- защитные
- защитно-декоративные
- защитно-износостойкие
- специальные

Защитные покрытия, применяются для предохранения основного металла от коррозии при условии, что к этим деталям не предъявляются требования декоративной отделки поверхности.

Защитно-декоративные, применяются для деталей, требующих, наряду с защитой от коррозии, также и декоративной отделки.

Защитно-износостойкие покрытия применяются для повышения износостойкости деталей и защиты от коррозии и от задиров под трещины.

Специальные – покрытия, применяемые для специальных целей, например, для повышения твердости, износостойкости, антифрикционных свойств деталей и др.

По способу нанесения покрытия можно разделить на:

- электролитические;
- химические;
- диффузионные;
- анодные и др.

Назначение металлических и неметаллических неорганических покрытий и выбор их толщины производится с учетом следующих данных:

- назначения детали;
- условий эксплуатации в соответствии с ГОСТ 15150;
- свойств покрытия;
- материалов покрываемой детали;
- допустимости контактов сопрягаемых деталей;
- конфигурации деталей;
- контакт с дезактивирующими растворами (актуально для атомной энергетики).

Соблюдение технологии нанесения покрытия и контроль качества является определяющим качеством покрытия и его защитные свойства.

Более подробно о свойствах различных покрытий и технологии нанесения – см. приложении 6.

Также в регионах с морским климатом часто используется **протекторная защита**.

Протекторная защита — один из способов электрохимзащиты. Используется для предотвращения разрушения конструкций из металла от воздействия коррозии. Относится к активной группе методов антикоррозионной защиты — электрохимической.

Принцип работы

Цель протекторной защиты: снизить потенциал основного материала, тем самым обеспечивая его предохранение от коррозионного разрушения. С этой целью к конструкции присоединяется специальный электрод — «жертвенный анод», изготовленный из более активного металла по отношению к основному. В результате такого присоединения негативное воздействие коррозии принимает на себя протекторное устройство, за счет чего повышается долговечность металлического объекта, с которым он соединен. Так, используя магниевые протекторы с правильно подобранными параметрами, можно защитить от коррозионного разрушения участок трубопровода из металла длиной 7,5 км. Таким образом, по принципу действия защита с помощью протекторов представляет собой вариант катодной. Отличие заключается в том, что в электроцепи используется анодный заземлитель, который обладает более отрицательным электрохимическим потенциалом по сравнению с металлом защищаемого объекта.

Выбор материала

Чаще всего протекторную защиту используют на объектах, выполненных из стальных сплавов. По сравнению с ними более активными металлами выступают цинк, алюминий, магний, хром и кадмий. Для изготовления протекторов эти материалы применяют не в чистом виде, а в качестве основы для сплавов. При выборе материала учитывается, в какой среде будет использоваться изделие. Например, размещать протектор из цинка нецелесообразно, если речь идет о сухом грунте. Изделия из магния применяются преимущественно в водах, в составе которых присутствует хлор. Если необходимо защитить закрытую систему, например, резервуар, при установке магниевых изделий следует учесть, что может образоваться гремучий газ. Дело в том, что катодная реакция на магниевом сплаве протекает с выделением водорода.

Когда лучше использовать?

Протекторы оптимально использовать в следующих случаях:

- при небольшом бюджете;
- при необходимости защитить от коррозии малогабаритные объекты;
- при работе с металлическими изделиями, которые имеют поверхностную изоляцию.

Максимально эффективная работа протектора обеспечивается при небольших показателях переходного сопротивления между ним и окружающей средой. Дальность действия протекторной защиты ограничена определенным расстоянием. Для его обозначения специалисты пользуются термином «радиус защитного действия». Это расстояние, на которое протекторное устройство можно удалить от защищаемого объекта. Такой метод лучше всего действует для борьбы с коррозией в почве, морской и речной воде. Нежелательно обращаться к этому способу, если необходимо защищать объекты в кислых средах: из-за высокой скорости саморастворения электрода в такой среде его часто придется менять на новый.

С другими методами защиты от коррозии можно ознакомиться в Приложении 7.

Немаловажен контроль коррозионной стойкости материалов перед их применением для изготовления.

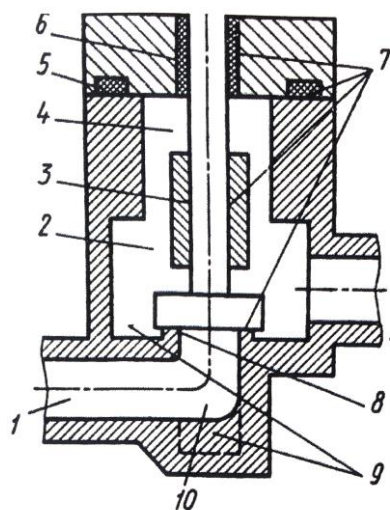
Виды контроля, особенности выбора и НД представлены в Приложении 8.

Особенности коррозии трубопроводной арматуры

В реальности материалы трубопроводной арматуры корродируют неравномерно как по интенсивности, так и по расположению очагов коррозии.

Арматуру можно охарактеризовать как многоэлектродную систему. В реальных конструкциях будут превалировать различные сочетания общих и местных видов коррозии.

В ТПА можно выделить следующие зоны (Рисунок 13):



- 1 – зона потока рабочей среды;
- 2 – зона периодической турбулизации активного перемешивания;
- 3 – поверхности скольжения;
- 4 – застойные зоны;
- 5 – неподвижные уплотнения;
- 6 – уплотнение по штоку;
- 7 – зоны возможного функционирования щелевой коррозии (места уплотнения, контакта, трения);
- 8 – уплотнение в затворе;
- 9 – зоны возможного накопления загрязнений, продуктов коррозии, износа и др.;
- 10 – зоны резкого изменения направления потока

Рисунок 13. Обобщенная схема внутренней полости арматуры

В каждой зоне возможны различные виды коррозии.

В реальной конструкции будут превалировать различные сочетания общих и местных видов (гальванопар) коррозии, как правило «ахиллесова пята» в каждой конкретной конструкции выявляется на практике, путем выявления участков, где наблюдается максимальный отрицательный эффект. Иногда требуется внесения изменений в конструкцию или замена материала.

Коррозионные и коррозионно-механические повреждения оборудования АЭС

На основании опыта эксплуатации оборудования АЭС установлено, что наибольшее число отказов оборудования происходит из-за повреждения материалов или ухудшения их свойств в процессе эксплуатации.

Наиболее подвержены коррозионному износу трубная система парогенераторов, трубопроводы первого контура, детали внутриреакторных узлов и приводов регулирующих органов.

К наиболее характерным причинам повреждения оборудования из коррозионностойких сталей и сплавов можно отнести:

- несовершенство конструкций повреждаемого оборудования и пониженные требования к качеству питательной воды;
- повышение агрессивности среды на перегретых поверхностях, в щелях и застойных зонах;
- необоснованное применение нестабилизированных аустенитных сталей.

Наиболее частые выходы из строя в результате коррозионного растрескивания наблюдаются в трубных системах парогенераторов. Коррозионное растрескивание трубных систем парогенераторов начиналось со стороны воды второго контура, которая либо содержала повышенное количество хлоридов, либо могла обогащаться ими в результате упаривания воды на горячей теплопередающей поверхности,

особенно в щелях и зазорах. Помимо хлоридного коррозионного растрескивания, повреждения трубных систем парогенераторов могли являться также результатом их щелочного растрескивания.

Повреждения трубопроводов в ядерной энергетике двумя категориями:

- повреждения, обусловленные межкристаллитным коррозионным растрескиванием;
- повреждения, обусловленные ошибками при конструировании, строительстве и эксплуатации оборудования.

Эксплуатационные повреждения трубопроводов, вызванные коррозионным растрескиванием, наблюдаются преимущественно на водо-водяных реакторах кипящего типа. Общим для всех случаев разрушения трубопроводов из нестабилизированных коррозионностойких сталей хромоникелевых сталей является то, что трещины образовывались либо в околошовных зонах сварных швов, т. е. провоцирующихся частях основного металла, либо в результате сенсibiliзирующей термической обработки элементов трубопроводов в процессе изготовления оборудования.

В практике эксплуатации АЭС отмечены также многочисленные случаи разрушения от коррозионного растрескивания деталей внутриреакторных узлов и приводов регулирующих органов, изготовленных из нержавеющей, в частности хромистых, сталей.

Среди коррозионных повреждений коррозионностойких сталей в оборудовании АЭС наиболее распространена межкристаллитная коррозия. В течение длительного времени считалось, что высокотемпературные вода высокой чистоты и пар являются малоагрессивными средами, не способными вызвать межкристаллитную коррозию хромоникелевых нержавеющей сталей и сплавов. Опыт эксплуатации этих материалов в составе АЭС показал, однако, обратное. Типично появление сетки межкристаллитных трещин на деталях или антикоррозионных наплавках из нестабилизированных хромоникелевых аустенитных сталей. Этот вид повреждений отмечался после длительной эксплуатации при неблагоприятных условиях, например, при подкислении водной среды, повышении температуры, увеличении концентрации растворенного кислорода, наличии не учтенных термоциклических напряжений.

Другим специфическим видом коррозии, которая может иметь место на деталях, выполненных из коррозионностойких сталей и особенно выполненных из хромистых мартенситных сталей, является локальная коррозия (щелевая, язвенная). Такая коррозия может наблюдаться в местах уплотнений, прилегания деталей, а также в узких зазорах и щелях под слоем отложений.

Приложение 1: Понятие гальванический элемент

Гальванический элемент – система, в которой происходит самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция, энергия которой превращается в электрическую энергию. Гальванический элемент является химическим источником электрического тока.

При работе гальванического элемента, избыток электронов (и отрицательный заряд) на одном из электродов обеспечивается не внешним источником тока, а собственно реакцией окисления металла (растворения более электроотрицательного элемента), то есть здесь отрицательным, это анод. Электроны, проходя через внешнюю цепь, расходуются на протекание реакции восстановления, то есть катодом будет являться положительный электрод.

Пример, рассмотрим, что происходит, если медь Cu контактирует с железом Fe в среде электролита. Такая система представляет собой гальванический элемент, где железо - анод ("+"), а медь - катод. Железо отдает электроны меди и переходит в раствор в виде ионов. Ионы водорода движутся к меди, где разряжаются. Катод постепенно становится более отрицательным, в конце концов становится равным потенциалу анода, и коррозия замедляется.

Характеристика степени термодинамической стабильности различных металлов приближенно может быть сделана по величине стандартных электродных потенциалов: чем более электроотрицателен потенциал металла, тем он активнее. За нулевой потенциал принимают равновесный потенциал водородного иона в водном растворе при концентрации положительных ионов водорода, равной 1 моль ионов+ на 1 литр. Стандартные потенциалы других элементов измерены по отношению к водородному потенциалу.

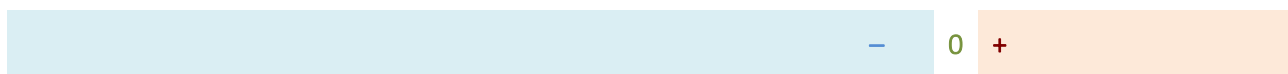
Металлы и сплавы, стандартный потенциал которых отрицательный – корродируют в воде, в которой растворен кислород тем активнее, чем отрицательней значение электрохимического потенциала. В таблице 2 приведены значения потенциалов некоторых элементов (также см. приложение 3).

Т а б л и ц а 2 – Значения стандартного потенциала некоторых элементов

Элемент	Значение потенциала	Элемент	Значение потенциала
Mg	- 1,55	Ni	- 0,23
Al	- 1,3	H	0
Zn	- 0,76	Cu	+ 0,34
Cr	- 0,5	Ag	+ 0,8
Fe	- 0,44	Au	+ 1,5

Т.о., металлы можно расположить в ряд напряжений следующим образом:

Li < K < Ba < Ca < Na < Mg < Al < Mn < Cr < Zn < Fe < Cd < Co < Ni < Sn < Pb < H₂ < Cu < Ag < Hg < Pt < Au



Те металлы, которые в ряду напряжений находятся левее (например, Zn - цинк находится левее Fe - железа), легче отдают свои электроны, чем металл справа (например, Cu - медь правее Fe - железа). А значит, как только оба металла попадают в электролит (проводник тока – раствор соли), то сразу образуют гальваническую пару. Более активный металл (стоящий левее) заряжается положительно, а менее активный - отрицательно. Переход ионов анода в раствор будет продолжаться до полного растворения анода.

• *анод – электрически положительный электрод, на котором отрицательные ионы разряжаются. Коррозия проходит на аноде. На аноде идет реакция окисления.*

• *катод – отрицательный электрод, на котором положительные ионы разряжаются, идет реакция восстановления. Катод защищен от коррозии.*

Т.о., металлы можно разбить на 4 группы, которые определяются величинами их стандартных электродных потенциалов:

Лекция 04: Коррозия. Виды и способы защиты

активные металлы – это все металлы, находящиеся в интервале щелочные металлы – кадмий ($E_0 = -0,4$ В). Их коррозия возможна даже в нейтральных водных средах, в которых отсутствуют кислород или другие окислители.

металлы средней активности – располагаются между кадмием и водородом ($E_0 = 0,0$ В). В нейтральных средах, в отсутствии кислорода, не корродируют, но подвергаются коррозии в кислых средах.

малоактивные металлы – находятся между водородом и родием ($E_0 = +0,8$ В). Они устойчивы к коррозии в нейтральных и кислых средах, в которых отсутствует кислород или другие окислители.

благородные металлы – золото, платина, иридий, палладий. Могут подвергаться коррозии лишь в кислых средах при наличии в них сильных окислителей.

Величина электрохимического потенциала – количественная характеристика отношения металла к коррозии.

Некоторые металлы, например железо, алюминий, титан, хром, никель относительно устойчивы благодаря наступлению пассивного состояния. Пассивное состояние поверхности металла нарушается при наличии в растворе некоторых активных ионов (ионы хлора, брома, фтора) и, наоборот, усиливается при наличии окислителей. Часть металлов устойчива вследствие возникновения малорастворимых и достаточно плотных пленок на поверхности из продуктов коррозии. Некоторые металлы коррозионностойки из-за отсутствия примесей, образующих эффективные катоды, так как наличие загрязнений может привести к образованию коррозионных микрогальванических элементов.

Приложение 2: Процесс образования гальванических пар на поверхности металла

Рассмотрим, как образуются анодные и катодные участки на поверхности реальной деталей. На поверхности неоднородного металла в результате окислительно-восстановительные процессы и под действием возникающего электрического тока образуются катодные и анодные участки.

Образованию катодов и анодов способствуют химическая неоднородность металлов (примеси и включения), наличие участков остаточной деформации, неоднородность покрывающих металл защитных плёнок и т.д. Наиболее часто в образовании данного вида разрушения металла участвуют не один фактор, а несколько. Из-за этого атомы железа на разных участках имеют различную способность отдавать электроны, т. е. окисляться, и в результате возникают гальванические элементы микроскопических размеров. Металл начинает корродировать.

На рисунках 1, 2 и показан процесс образования и смены катодных и анодных областей, ржавеющей на воздухе стали.

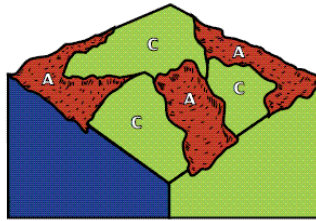


Рисунок 1 – На поверхности стали образуются «мозаика» из микроскопических участков – катодных и анодных. Они соединяются электрически друг с другом через сталь под ними.

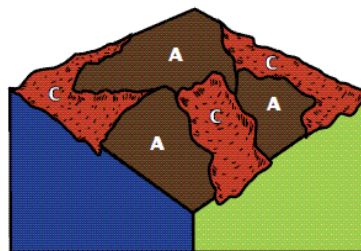


Рисунок 2 – Влага в воздухе замыкает электрическую цепь между анодами и катодами.

Из-за различий в потенциалах начинает течь электрический ток с разрушением анодных участков. Ионы железа, которые образуются на анодах, реагируют с кислородом воздуха и образуют чешуйчатый оксид железа, известный как ржавчина.

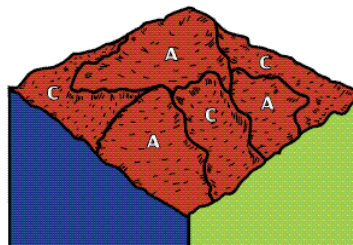


Рисунок 3 — Когда анодный участок корродирует, на нем возникает новый материал другого состава и структуры. Это приводит к изменению электрических потенциалов и смене расположения катодных и анодных участков. Со временем ранее не тронутые коррозией участки тоже начинают

Лекция 04: Коррозия. Виды и способы защиты

подвергаться коррозии, и вся поверхность стали становится ржавой. Это продолжается до тех пор, пока вся сталь полностью не превратится в ржавчину.

Структура металлов и сплавов в большинстве случаев неоднородна и состоит из двух фаз (например, феррита и цементита). При контакте с электролитом (влажгой) отдельные неоднородные кристаллы будут иметь различные потенциалы, а т.к. эти кристаллы электрически соединены друг с другом через массу металла, то сплав будет представлять большое количество отдельных гальванических микропар. Т.о., чистые металлы и однофазные сплавы должны иметь большую коррозионную стойкость, чем сплавы, состоящие из смеси фаз. Однако и однофазные металлы имеют загрязненность и примеси, обладающие иным значением электродного потенциала; то же относится и к деформированным (наклепанным) участкам металла. Поэтому электрохимическая коррозия может наблюдаться и у однофазных металлов.

Пример, доэвтектоидная сталь представляет собой 2-х электродную систему «перлит-цементит». Перлит – смесь пластинок феррита и цементита. Т.о. получается множественная электрохимическая гетерогенность, где цементит является катодом, а феррит – анодом. Поэтому аустенитные стали более коррозионно стойки.

Также в металлах могут присутствовать металлические или неметаллические включения, неравномерность концентраций твердых растворов (химическая ликвация), дефекты. Такие неоднородности структуры способствуют возникновению участков с различными потенциалами и коррозионным процессам, см. рисунок 4.

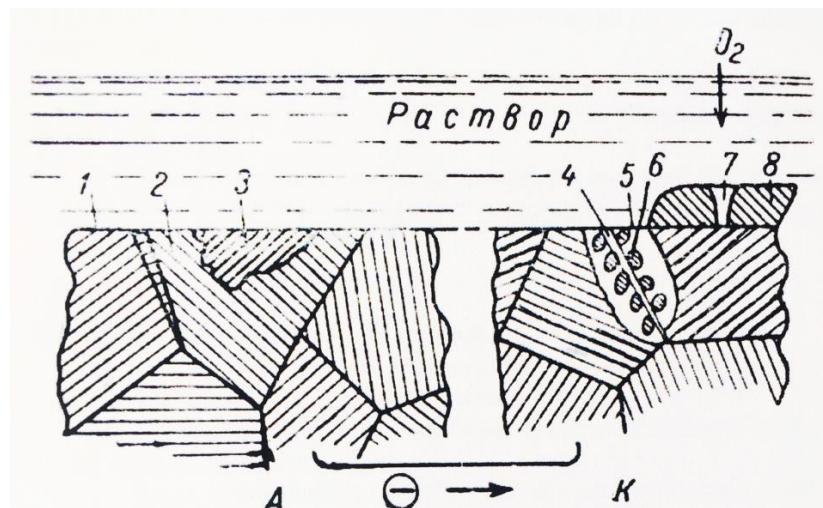


Рисунок 4. Схематическое изображение многоэлектродной системы:

1, 2 – различно ориентированные кристаллы; 3 – шлаковое включение; 4 – граница между зернами; 5 – обедненная легирующими компонентами зона твердого раствора; 6 – выделившееся из твердого раствора интерметаллическое соединение; 7 – пора в пленке; 8 – защитная пленка

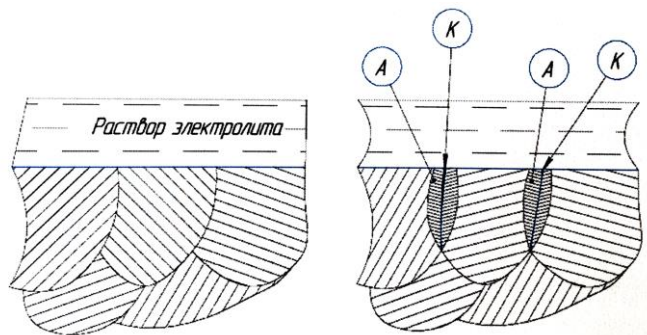


Рисунок 5. Структурная неоднородность

Приложение 3: Справочные значения стандартного водородного потенциала

Значения стационарных потенциалов в морской воде можно представить в табличной форме.

Наименование металла	Стандартный потенциал по водороду, В
Магний	–1,45
Магний, анодный сплав	–1,20
Цинк	–0,80
Алюминиево – магниевый сплав	–0,74
Алюминиево – цинковый сплав	–0,70
Алюминий	–0,53
Кадмий	–0,52
Дюралюминий	–0,50
Железо	–0,50
Углеродистая сталь	–0,40
Стали, высоколегированные ферритно – мартенситные (активное состояние)	–0,32
Стали, высоколегированные аустенитные (активное состояние)	–0,32
Олово	–0,25
Никель (активное состояние)	–0,12
Латунь	–0,11
Бронза	–0,11
Медь	–0,08
Купроникель	–0,02
Стали, высоколегированные ферритно – мартенситные (пассивное состояние)	+0,03 – +0,10
Никель (пассивное состояние)	+0,05
Титан	+0,10 – +0,15
Серебро	+0,12
Монель	+0,17
Стали, высоколегированные аустенитные (пассивное состояние)	+0,20
Платина	+0,40

Указанные численные значения и порядок металлов в ряду носят ориентировочный характер, так как зависят от состава металла и морской воды.

Приложение 4: Виды коррозии

Точечной или *питтинговой* коррозией называется такой вид коррозии, при котором глубина коррозионного дефекта значительно больше его поверхностных размеров, например коррозия аустенитной хромоникелевой стали в морской воде, в частности, к этому виду коррозии относится сквозное разъедание материала. Встречается в виде небольших в диаметре, но глубоких полостей (питтингов). Их диаметр обычно не превышает 1 мм, но проникновение в глубину металла может быть велико.

В коррозионной реакции в роли анодов выступают питтинги, катодом служит остальная поверхность. Старт образованию питтинга дает повреждение защитной оксидной пленки (пассивного слоя) на поверхности стали. Обычно эти повреждения представляют собой включения в сталь посторонних примесей, таких как сера. Посторонние включения могут приводить к местной нехватке легирующих элементов, тем самым нарушая равномерность защитного оксидного слоя.

Благоприятные условия для точечной коррозии – это умеренно высокая температура, высокая концентрация хлорид-ионов и прочих галогенидов (фторидов, бромидов, йодидов). Кислотные среды также способствуют развитию питтингов, которые сами по себе кислотны.

Кислотность внутри питтинга – это та причина, по которой они, однажды образовавшись, продолжают расти вглубь.

Язвенная коррозия – ускоренное местное разрушение поверхности металла в виде неглубоких и широких язв (размеры коррозионного повреждения на поверхности соизмеримы с глубиной повреждения). Они вызываются образованием локальных микро- и макрогальванических элементов из-за наличия остатков прокатной окалины, некачественного удаления различных временных сборочных приспособлений, местных разрушений антикоррозионных покрытий. Стойкость металла против язвенной коррозии повышают путем тщательной подготовки поверхности перед нанесением антикоррозионных покрытий, применения высокостойких лакокрасочных материалов и электрохимической защиты.

Ножевая коррозия — локализованная коррозия металла, имеющая вид надреза острым предметом. Является разновидностью межкристаллитной коррозии.

Ножевая коррозия наблюдается при сварке высоколегированных сталей (преимущественно хромоникелевых с большим содержанием углерода и, соответственно, добавками ниобия и титана) при многослойных сварных швах и возникает в очень узкой зоне на границе основного и наплавленного металла. Опыт показывает, что ножевая коррозия поражает те участки сварных соединений, которые сначала подвергаются длительному нагреву до температур, близких к точке плавления стали ($1200 \div 1300$) °C, а по охлаждению сохраняют температуру около 600 °C в течение $1 \div 2$ часов. Например, при температуре выше 1200 °C происходит растворение карбидов хрома и титана. Если в дальнейшем произойдет быстрое охлаждение данной зоны от контакта с нагретым металлом, карбиды титана или ниобия не успеют повторно выделиться, из-за чего углерод останется в состоянии твердого раствора. При осуществлении сварки методом двухстороннего шва эта зона достаточно долго будет подвергаться влиянию температурных режимов ($600 \div 750$) °C, что повлечет за собой выделение карбидов хрома, обладающих схожей растворимостью с карбидами стабилизирующих добавок. В итоге околошовная зона подвергается межкристаллитному воздействию и растворяется под термическим влиянием агрессивных окружающих сред.

Для того чтобы избежать и минимизировать ножевую коррозию необходимо:

- использовать низкоуглеродистые стали хромоникелевого типа;
- не допускать нагрева околошовной зоны до критических температур;
- производить стабилизирующий отжиг сварных соединений в температурном режиме ($870 \div 1150$) °C, в процессе которого карбиды хрома перейдут в состояние твердого раствора, образуя менее подверженные растворению карбиды ниобия и титана.

К местной коррозии также относятся *подповерхностная коррозия*. Этот вид коррозии начинается с поверхности материала, а затем распространяется под его поверхностью таким образом, что продукты коррозии оказываются сосредоточенными в некоторых зонах материала. Этот вид коррозии вызывает

местное вспучивание материала, приводит к его расслоению. Типичным примером такого вида коррозии может служить коррозия при травлении некачественного проката.

Коррозионное растрескивание под напряжением вызываемое H_2S

Технологические жидкости, применяемые в нефтяной и газовой промышленности для увлажнительных и окислительных работ, часто содержат определенное количество сероводорода (H_2S). При рассмотрении риска возникновения коррозии, вызываемой кислыми технологическими жидкостями, необходимо принимать во внимание не только величину pH, но и парциальное давление H_2S . Кроме того, стоит обращать внимание на температуру, содержание кислорода и хлора, а также на присутствие каких-либо твердых частиц (таких как песок).

Подтверждается, что коррозионное растрескивание под напряжением, вызываемое H_2S , чаще всего протекает при температуре около 80 °C, но растрескивание может произойти и при температуре ниже 60 °C.

Наиболее эффективными средствами для предотвращения растрескивания являются:

- правильное использование соответствующих металлов;
- снижение напряжения (особенно важно избегать концентрации механического напряжения растяжения, которое появляется на острых кромках и вырезах);
- устранение критически-значимых элементов из окружающей среды: гидроксидов, хлоридов и кислорода;
- избегание застойных зон и щелей в теплообменниках, где могут концентрироваться хлорид и гидроксид. Низколегированная сталь менее восприимчива, чем высоколегированная, но она может быть подвержена КРПН благодаря воде с содержанием ионов хлорида.

Коррозионному растрескиванию подвержены не только черные металлы и сплавы, а и цветные (например, медноцинковые и алюминий-магниево-медные сплавы). В присутствии паров аммиака быстро корродируют с коррозионным растрескиванием сплавы меди с оловом, цинком и алюминием.

Менее склонны к коррозионному растрескиванию углеродистые стали с перлитной или перлитно-ферритной структурой, содержащие в своем составе более 0,2 % углерода. Мартенситная структура стали является самой чувствительной к данному виду коррозии, т.к. все режимы термообработки, в результате которых образуется мартенсит, делают сталь склонной к коррозионному растрескиванию.

Хромоникелевые аустенитные стали более подвержены коррозионному растрескиванию, чем ферритные и полuferритные хромистые стали. В нержавеющих сталях аустенит не обладает достаточной стабильностью и в условиях химических предприятий достаточно часто встречается коррозионное растрескивание аустенитных хромоникелевых сталей. Введение стабилизаторов, легирующих компонентов, увеличение содержания никеля не оказывает существенного воздействия на склонность аустенитных сталей к коррозионному воздействию. Аустенитные стали типа ASTM 304 и 316 имеют ограниченную стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением даже при очень низком содержании хлора и низких температурах.

Приложение 5: Недопустимые контакты

1

- алюминий и все сплавы на его основе;
- медь и её сплавы, серебро, золото, платина, палладий, родий, олово, никель, хром, нелегированная сталь;

2

- магниевые-алюминиевые сплавы;
- сталь легированная и нелегированная, хром, никель, медь, свинец, олово, золото, серебро, платина, палладий, родий;

3

- цинк и его сплавы;
- медь и её сплавы, серебро, золото, платина, палладий, родий;

4

- сталь нелегированная, олово, свинец, кадмий;
- медь, серебро, золото, платина, палладий, родий;

5

- титан и его сплавы;
- алюминий и его сплавы.

Приложение 6: Покрытия как защита от коррозии

Металлические покрытия

Защитными металлическими покрытиями называют искусственно созданные на поверхности защищаемого изделия слои металла, обладающего достаточной стойкостью в данной среде с целью защиты от коррозии. Роль покрытия, как средства защиты от коррозии, сводится, в основном, к изоляции металла от внешней среды, к прекращению работы гальваноэлементов на поверхности металла и повышению термодинамической устойчивости металла.

Металлические покрытия защищают железо от коррозии только при сохранении сплошности. При нарушении же покрывающего слоя коррозия изделия протекает даже более интенсивно, чем без покрытия. Это объясняется работой гальванического элемента железо–металл. Трещины и царапины заполняются влагой, в результате чего образуются растворы, ионные процессы в которых облегчают протекание электрохимического процесса.

Классификация металлических покрытий

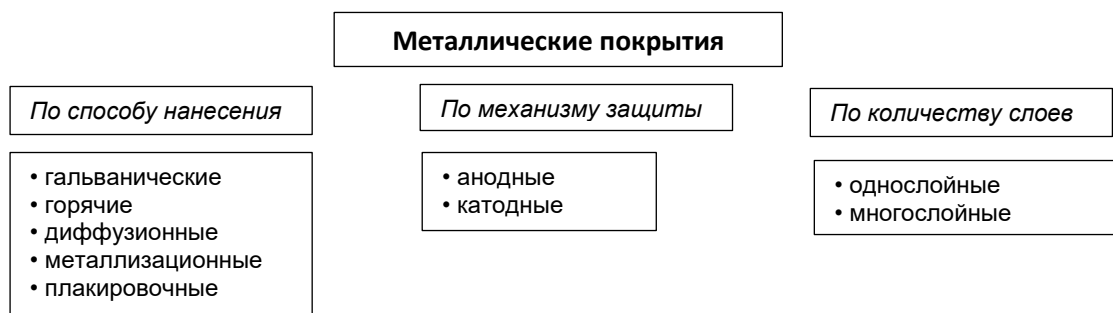


Схема. Классификация металлических покрытий

Независимо от способа нанесения, все металлические покрытия должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- быть прочносцепленными с основой и не отслаиваться при любых условиях эксплуатации;
- быть плотными, мелкокристаллическими, обеспечивающими коррозионную стойкость изделия;
- иметь минимальную пористость;
- удовлетворять специальным требованиям к покрытию: твердости, износостойкости, удельному электросопротивлению, оптическим свойствам, антифрикционным свойствам и др.

При выборе покрытия, наряду с конструктивными соображениями, необходимо учитывать условия эксплуатации детали, коррозионную стойкость металлов, допустимость гальванических пар, возникающих при сопряжении деталей в узлы, и характеристику защитных свойств покрытия. Вид покрытия выбирается с учетом электрохимических свойств металлов основы и покрытия, т.е. по величине электродного потенциала.

Гальванические покрытия

Получают гальванические покрытия путем выделения металла из раствора его солей под действием электрического тока. Более активные металлы вытесняют менее активные из растворов их солей. Различают *анодные* и *катодные* гальванические покрытия.

Анодное покрытие производят металлами, потенциал которых в данном электролите ниже потенциала покрываемого металла. Анодное покрытие защищает изделие *электрохимически*. По отношению к стали анодными покрытиями являются цинковое, кадмиевое, марганцевое и др. В случаях применения анодных покрытий условие сплошности необязательно. При наличии дефектов в покрытии при действии агрессивных растворов возникает коррозионный гальванический элемент, в котором основной металл будет катодом, а металл покрытия – анодом, поэтому защищаемое изделие не будет корродировать.

Катодные покрытия производят металлами, потенциал которых в данном электролите выше

потенциала основного металла. Катодные покрытия создают *механическую защиту* основного металла. Нарушение сплошности (разъедание, механическое повреждение) влечет за собой интенсивную электрохимическую коррозию основного металла, имеющего более низкий электрохимический потенциал. Т.о. катодные покрытия защищают основной металл пока они остаются сплошными.

По отношению к стали катодными покрытиями являются медные, никелевые, золотые, серебряные, палладиевые и др.

Защитные свойства и продолжительность срока службы анодных покрытий зависят от их толщины, а катодных покрытий - не только от толщины, но и от их сплошности.

Процесс нанесения. Суть процесса основана на том, что активные металлы вытесняют менее активные из раствора их солей.

Электроосаждение металлов проводят в гальванической ванне под действием постоянного тока. Защищаемая деталь навешивается на катодную штангу, подключенную к отрицательному полюсу источника тока, и в результате ионно-электронного перехода на границе металл – электролит, т. е. реакции восстановления ионов, происходит осаждение металла на поверхности детали. В состав электролита входят простые или комплексные соли металла, осаждающегося на катоде, а также вещества, повышающие электропроводность и буферные свойства электролита, поверхностно – активные, блескообразующие и выравнивающие добавки, способствующие получению мелкокристаллических, ровных, полублестящих или блестящих покрытий.

При нанесении гальванического покрытия следует помнить (!), что оно оказывает влияние и на физико-механические свойства основного (покрываемого) металла.

Многослойные гальванические покрытия

Однослойные гальванические покрытия, несмотря на широкое применение в промышленности, не могут удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к изделиям по коррозионной стойкости, декоративному виду, износостойкости и др. В настоящее время широко применяют многослойные гальванические покрытия. Это позволяет подбирать покрытия в зависимости от условий эксплуатации изделий. В качестве защитно-декоративных покрытий для стали применяют многослойные покрытия: медь-никель, медь-никель-хром и др., см. рисунок.

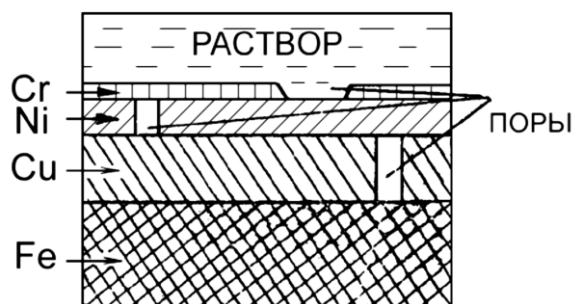


Рисунок. Многослойное гальваническое покрытие

Сталь первоначально покрывают толстым слоем меди (примерно 30 мкм), затем слоем никеля толщиной порядка 18 мкм и хромом толщиной 1 мкм. Толщины слоев устанавливают в зависимости от условий эксплуатации изделий. При таком сочетании медное покрытие является катодным по отношению к железу, никелевое покрытие является анодным по отношению к медному и хромовому покрытиям. В агрессивной среде при наличии пор в покрытиях коррозионный процесс начинает протекать в результате работы локального коррозионного элемента хром-никель. В данном гальваническом элементе хром, вследствие облагораживания (пассивации), приобретает более положительный электродный потенциал по сравнению с никелем и является катодом, а никелевое покрытие – анодом. В результате работы локального элемента никелевое покрытие разрушается.

После местного разрушения никелевого подслоя коррозия достигает медного покрытия, возникает трехэлектродный коррозионный элемент хром-никель-медь. В трехэлектродном элементе хром является

катодом, а медь –анодом. Никелевое покрытие играет роль промежуточного электрода: либо "слабый анод", либо "слабый катод" в зависимости от условий. После разрушения медного подслоя коррозия проникает к основному металлу, возникает четырехэлектродный коррозионный элемент. В этом случае анодом является сталь, а катодом – все остальные металлы. Таким образом, защитные свойства многослойного покрытия определяются толщиной каждого металлического слоя. Такой механизм коррозионного разрушения многослойных гальванических покрытий предполагает отсутствие сквозных пор до стали. При наличии сквозных пор механизм коррозионного разрушения меняется. В процессе эксплуатации в агрессивной среде в многослойных покрытиях появляются вздутия, последние возникают за счет пластической деформации многослойных покрытий, в которых затем происходит разрыв покрытия.

Через образовавшийся разрыв в объем вздутия из атмосферы проникают влага и кислород, что приводит к образованию коррозионного гальванического элемента, в результате работы которого сталь разрушается, заполняя объем вздутия продуктами коррозии – ржавчиной.

Для уменьшения числа вздутий на поверхности многослойных покрытий применяют различные виды покрытий. Так, покрытие никель-медь-никель-хром дольше противостоит образованию вздутий, чем покрытие медь-никель-хром, в связи с тем, что кислород внутрь коррозионного разрушения проникает медленнее.

Нанесение покрытия методом погружения в расплавленный металл/горячий способ

Способ горячего нанесения металлических покрытий заключается в погружении детали (после обезжиривания и травления) в расплавленный металл. Для получения покрытий горячим способом необходимы следующие условия:

- металл покрытия должен образовывать химическое соединение или твердый раствор с основным металлом, в противном случае расплавленный металл не смачивает поверхность металла и образование покрытия невозможно;
- металл покрытия должен иметь более низкую температуру плавления, чем температура плавления основного металла.

Этот метод используют для покрытия стальных изделий цинком, оловом, сплавами свинца и алюминия.

Горячее лужение применяется в основном для защиты от коррозии аппаратов и изделий пищевой и медицинской промышленности. Горячее цинкование используют для защиты листов кровельного железа, проволоки, ленты и готовых изделий от коррозии в атмосфере, воде и ряде нейтральных растворов. В химическом машиностроении большое распространение получило покрытие сплавами свинца. Расплавленный свинец не смачивает железо, поэтому в него добавляют олово или сурьму, которые растворяются и в свинце, и в стали.

Метод погружения в расплавленный металл имеет ряд недостатков:

- трудность регулирования толщины покрытия;
- неравномерность толщины покрытия;
- большой расход металла.

Качество горячего покрытия во многом зависит от предварительной обработки изделия: обезжиривания, травления, обработки поверхности флюсом. Обработка флюсом удаляет оставшиеся на поверхности изделия после травления соли, оксиды, шлаковые включения. При этом удаляется влага (пройдя через слой флюса, изделие нагревается, влага с его поверхности испаряется, и сухое изделие погружается в расплавленный металл), которая при последующем погружении изделия может вызвать разбрызгивание расплавленного металла, а также поверхность предохраняется от окисления в момент погружения изделия в расплавленный металл, что способствует лучшему смачиванию поверхности в расплаве. При погружении железных изделий в месте соприкосновения олова с железом образуется сплав. Поверх этого сплава осаждается слой чистого металла. Чем выше температура расплавленного металла и больше время пребывания изделия в расплаве, тем толще слой сплава.

Горячее цинкование нашло широкое применение в промышленности вследствие простоты и

большой скорости процесса. Преимущество горячего способа цинкования перед гальваническим проявляется в том случае, когда необходимо наносить толстые цинковые покрытия (до 100 мкм).

Пример, зло гальванической коррозии можно обратить во благо. Если есть два металла, то в присутствии воды начнет разрушаться более электроотрицательный, активный металл. Пока он полностью не разрушится – не начнется обычная коррозия второго металла. Поэтому железо оцинковывают для защиты от коррозии. Если взять и поцарапать оцинкованный болт, то у нас появится место контакта железа, цинка и электролита. Суть в том, что начнет разрушаться цинк, а не железный болт. Только когда разрушится весь цинк – болт начнет ржаветь. Поэтому оцинкованное железо служит дольше, слой «жертвенного» металла дает дополнительные годы эксплуатации.

Ситуация полностью наоборот случится если мы покроем железо оловом. Железо лудят если оно контактирует с пищей. Олово, попавшее в пищу безопаснее железа или цинка. Но олово правее железа в ряду напряженности металлов, а значит при наличии царапины и воды начнет разрушаться железо. И этот процесс не прекратится пока не останется тонкая скорлупка олова.

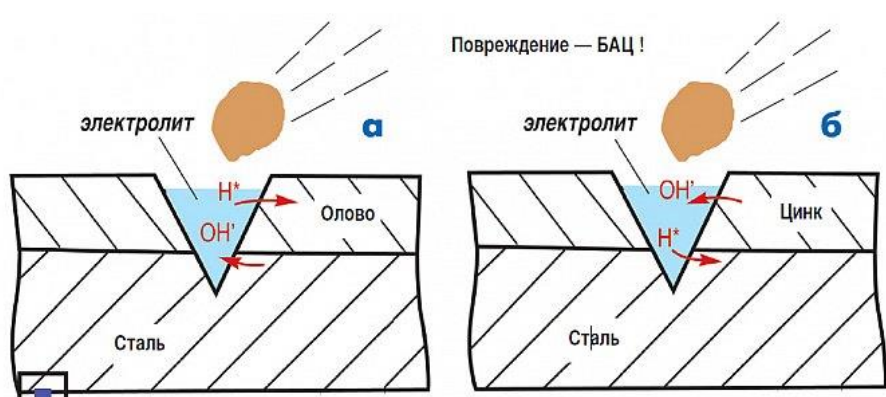


Рисунок. а) Схема коррозии луженой стали. При повреждении покрытия электрохимическая коррозия разрушает сталь. б) Схема коррозии оцинкованной стали. При повреждении покрытия электрохимическая коррозия разрушает цинк

Коррозия возникает на поверхности металла, облуженная деталь ведет себя так, будто она изготовлена из олова. А оно само по себе очень стойко и практически не корродирует. Значит, и сталь под слоем олова находится в полной безопасности.

Но когда защитный слой получает повреждение, картина меняется. Между сталью (железом) и оловом мгновенно возникает гальваническая пара. А поскольку олово является менее активным металлом, сталь под воздействием гальванического тока начинает разрушаться.

Теперь о цинке. Покрытие толщиной от 2 до 10 мкм обеспечивает прекрасную защиту от возникновения и распространения коррозионных поражений.

Это не олово: защищающий металл (цинк) в ряду напряжений расположен выше железа. Следовательно, и коррозия в поврежденном месте протекает иначе, чем с металлами, находящимися ниже. Гальваническая пара, само собой, тоже возникает, но разрушается уже не сталь, а цинк.

Почему же тогда «цинковый щит» не исчезает, не тает со временем? Исчезает и тает, но очень-очень медленно. Здесь есть особенность: цинк начинает активно разрушаться лишь при повышенных температурах. Вот почему в оцинкованных ведрах не рекомендуют кипятить воду. И тогда эти ведра живут долго – десятилетиями. И оцинкованные крыши тоже.

Диффузионные покрытия

Заключается в поглощении защитного металла поверхностным слоем изделий, осуществляемым диффузией при высоких температурах.

Изделия из железных сплавов обладают недостаточной стойкостью против газовой коррозии.

Повышения жаростойкости металла можно достичь насыщением его поверхности другими металлами. Диффузионные покрытия обладают сравнительно высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью.

В результате взаимной диффузии образуются покрытия, толщина которых определяется температурой и временем обработки.

Покрытия имеют переменный состав: поверхность покрытия состоит из чистого металла, а по мере удаления вглубь уменьшается процент металла покрытия.

Возможность образования диффузионных покрытий связана с процессом диффузии в твердых телах при нагревании. При этом атомы металла могут покидать свои места в кристаллической решетке в результате тепловых колебаний и миграции, образуя вакантные места, происходит перемещение как атомов, покинувших свои места в решетке, так и пустых мест - "дырок". С повышением температуры количество "дырок" увеличивается. В тех случаях, когда "дырки" заполняются инородными атомами растворимого вещества, совершается процесс диффузии одного элемента в другой.

Практическое применение нашли покрытия алюминием (алитирование), кремнием (термосилицирование), титаном (титанирование), хромом (термохромирование). Эти покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью вследствие образования на поверхности оксидов защищающего металла.

Диффузионное покрытие получают при совместном нагревании защищаемых изделий и металла покрытия при определенной температуре. Насыщение можно проводить в порошкообразных смесях, в расплавленных средах и в газовой фазе.

Пример, термохромирование повышает жаростойкость, твердость стали и сопротивление износу. Жаростойкость термохромированной стали повышается до 800 °С. Высокая твердость поверхностного слоя обусловлена образованием карбидов хрома. Термохромирование ведут в порошковых смесях и газовой фазе. Наиболее производительным является газовое термохромирование – в смеси газов хлорида водорода и хлорида хрома.

Термомеханическое покрытие (плакирование). Заключается в получении биметаллов (двойных металлов) путем совместной горячей прокатки основного и защитного металлов. Суть плакирования заключается в том, что на одну или обе стороны металла наносится коррозионностойкий слой металла (в виде пакета), который затем подвергают горячей прокатке. При этом образуется прочное соединение вследствие диффузии на границе двух металлов.

Таким образом, сталь плакируют медью, латунью, никелем, алюминием, нержавеющей сталью; медь плакируют золотом, серебром; дюралюминий – алюминием и т. д. двух металлов в процессе горячей прокатки.

Металлизация – способ нанесения металлических защитных покрытий путем распыления расплавленного металла струей сжатого воздуха или инертного газа.

Этим методом можно получить слои любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом. Широкое применение в промышленности имеет металлизация цинком, кадмием, свинцом, алюминием, никелем, медью, молибденом, вольфрамом, титаном и другими металлами.

Для покрытия тугоплавкими металлами применяют плазменно-дуговой метод металлизации. Металл в виде проволоки или порошка подается в камеру с помощью подающего механизма и служит анодом. Катодом служит охлажденный водой наконечник металлизатора. С помощью высокочастотных устройств между электродами зажигается дуга. Плазмообразующий инертный газ при большом давлении и скорости продувают через область горения. При соударении с электронами газ ионизируется, приобретает свойства плазмы и выходит из сопла горелки в виде струи. Температура плазмы 8000°С, благодаря чему тугоплавкие металлы быстро расплавляются и могут быть нанесены с помощью инертного газа на металл, керамику и другие материалы. В настоящее время находит широкое применение распыление металла в вакууме (распыление алюминия, магнитных материалов в виде пленок).

Недостатками покрытий, получаемых методом распыления, являются их пористость, недостаточно прочное сцепление с защищаемой поверхностью и сравнительно большие потери металла.

Химические покрытия

Естественные оксидные пленки образуются на поверхности металлов под влиянием кислорода воздуха. Такие пленки имеют незначительную толщину и достаточно пористые, поэтому не могут служить надежной защитой от коррозии. Оксидные пленки большой толщины можно получить искусственным путем. Такие пленки могут защищать от коррозии.

Оксидирование – создание оксидной плёнки на поверхности изделия или заготовки в результате окислительно-восстановительной реакции.

Существуют следующие виды оксидирования:

- *термическое оксидирование* осуществляется при нагреве в атмосфере кислорода или водяного пара. В случае оксидирования железа и низколегированных сталей такой процесс называется *воронением* (детали приобретают сине-черный цвет).
- *химическое оксидирование* – обработка расплавами или растворами окислителей, таких как хроматы, нитраты и т. п., как правило, для защиты от коррозии или создания декоративных покрытий. Выполняется посредством применения щелочных или кислотных композиций.

Химическое оксидирование щелочного типа выполняется при температурах от 30 до 180 °С. Для него используют щелочи и небольшое количество окислителей. После обработки деталей щелочными соединениями их обязательно промывают (весьма тщательно), а затем просушивают. В некоторых случаях заготовки, прошедшие процедуру оксидирования, дополнительно промасливают.

Для кислотной операции обычно применяют композиции, состоящие из 2 - 3 кислот – соляной, ортофосфорной, азотной, в которые добавляют в незначительных объемах соединения марганца и другие соединения. Температура такого способа оксидирования варьируется в пределах (30 ÷ 100) °С. Используется он чаще всего для декорирования и защиты от коррозии ржавления.

- *электрохимическое оксидирование* – анодный процесс оксидирования в твердых либо жидких электролитах.

Электрохимическая процедура предохранения стали от коррозионных явлений считается более эффективной.

- *плазменное оксидирование* осуществляется в низкотемпературной плазме, содержащей кислород, с помощью разрядов постоянного тока или ВЧ или СВЧ разрядов.

После оксидирования, для увеличения коррозионной стойкости изделия обычно покрывают жировыми веществами или минеральными маслами, которые заполняют поры окисной пленки и препятствуют доступу влаги к металлу.

Кроме окисных пленок, на стальных изделиях создают также пленки фосфорнокислых солей железа и марганца.

Фосфатирование – процесс получения на поверхности стали пленки фосфорнокислой соли железа и марганца. Толщина пленки, в зависимости от условий ее получения, колеблется от 5 до 15 мкм. Цвет черный или светло-серый.

Фосфатная пленка обладает высокими диэлектрическими свойствами, устойчива в керосине, смазочных маслах, жаростойка и морозостойка. Механизм защиты железа фосфатной пленкой сводится к механическому экранированию, т. е. изоляции поверхности железа от внешней коррозионной среды. Вследствие пористости фосфатных пленок их защитное действие недостаточное, поэтому они, в основном, используются как грунт под окраску.

Для повышения защитных свойств фосфатной пленки ее обрабатывают пассивирующим хроматным раствором, содержащим 60-80 г/л хромата натрия или калия, при температуре (70 ÷ 80) °С в течение (10 ÷ 15) с или пропитывают смазочными маслами при температуре (100 ÷ 120) °С.

Также к химическим покрытиям относят следующие покрытия:

- азотирование – поверхность металла (стали) насыщают азотом;
- цементация – получение на поверхности металла его соединения с углеродом.

Неметаллические покрытия

Неметаллические покрытия выполняются из лаков, красок, эмалей и др. веществ и изолируют изделие от воздействия внешней среды и препятствию образования на поверхности металла микроэлементов.

Эти покрытия имеют ряд преимуществ:

- легко наносятся на изделие;
- хорошо закрывают поры;
- не изменяют свойств металла;
- являются относительно дешевыми.

К недостаткам этого способа защиты являются хрупкость и обгорание при высоких температурах.

Надежны для защиты в атмосферных условиях.

В качестве смазок применяют различные минеральные масла и жиры. Защита смазкой производится, как правило, при хранении и транспортировании изделий. Смазку периодически обновляют.

Существенное отличие неметаллических покрытий от металлических состоит в том, что они не электропроводны, и поэтому их разрушение вызывается химическими и механическими факторами, а не электрохимическими процессами.

Неметаллические покрытия, в свою очередь, подразделяются на органические и неорганические покрытия. К органическим покрытиям относятся лаковые, битумные, пластмассовые, эпоксидные, резиновые и т. п. покрытия, к неорганическим покрытиям — оксидные, бетонные, фосфатные, силикатные и т. п.

Лакокрасочные покрытия

Применение лакокрасочных покрытий является наиболее распространенным способом защиты от коррозии, так как они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими видами покрытий: относительно простой технологией нанесения, возможностью получения покрытий любого цвета, сравнительно низкой стоимостью. К недостаткам лакокрасочных покрытий следует отнести их низкую термостойкость, невысокую механическую прочность, недостаточную стойкость в водной среде.

Лакокрасочные материалы подразделяются на лаки, краски и эмали. В состав лакокрасочных материалов входят органические пленкообразующие вещества и пигменты (красители).

Защитное действие лакокрасочного покрытия обусловлено механической изоляцией поверхности металла от внешней среды, ингибирующим действием пигментов и высоким сопротивлением пленки к перемещению ионов.

Механическая изоляция достигается при отсутствии пор в лакокрасочном покрытии. Однако все краски частично проницаемы по отношению к воде и кислороду воздуха. Кроме того, при старении покрытия изоляция обычно ухудшается, появляются микротрещины и поры, что сильно снижает защитные свойства лакокрасочных покрытий. Для повышения механической изоляции поверхности от внешней среды металлическое изделие вначале покрывают слоем грунта, а затем несколькими слоями краски. В этом случае происходит закупорка пор и микротрещин, и покрытие становится практически непроницаемым. Защитные свойства лакокрасочных материалов в значительной степени зависят от вида применяемого пигмента. Пигмент не только повышает прочность и придает цвет пленке, но и может служить эффективным ингибитором коррозии. Вода, проникающая к поверхности металла через поры в краске, становится менее агрессивной вследствие растворения в ней пигмента-ингибитора, в качестве которых используют свинцовый сурик, хромат цинка, цинковую или алюминиевую пудру. Кроме того, пигменты-ингибиторы уменьшают набухаемость краски в воде, что также повышает защитные свойства лакокрасочных покрытий.

Лакокрасочные покрытия наносят с помощью кисти, погружением, распылением, электрофорезом (под действием электрического поля).

Покрывания смолами, полимерами и резиной

Пластмассы, смолы и резины обладают высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, поэтому они нашли применение в химической промышленности. Для защиты изделий от коррозии используют фенолформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические, полихлорвиниловые смолы, асфальтобитумные и резиновые покрытия.

Лаки на основе фенолформальдегидных смол, называемые бакелитовыми лаками, стойки по отношению к большинству агрессивных сред. Бакелитовые покрытия выдерживают температуру до 100 °С. Разрушаются под действием окислителей, некоторых органических соединений и щелочей. Бакелитовыми лаками в хлорном производстве покрывают железные пароподогреватели, роторы вентиляторов и др. Бакелитовый лак наносят на поверхность в 4–5 слоев, при этом каждый слой сушат при температуре (160 ÷ 170) °С. В результате термической обработки происходит полимеризация лака, т.е. переход в неплавкое и нерастворимое состояние. К недостаткам бакелитовых покрытий следует отнести их хрупкость и малую сопротивляемость ударам.

Для защиты металлических сооружений от подземной коррозии широко используют битумно-пековые композиции. Они стойки по отношению к воде, растворам солей, кислотам, щелочам и др. Высокая химическая стойкость битумов связана с присутствием в их составе высокомолекулярных соединений, практически не взаимодействующих с большинством агрессивных сред. Высокой химической и термической стойкостью обладают кремнийорганические (силиконовые) смолы – органические соединения, в цепях которых кислород частично замещен кремнием. Лаки, приготовленные на основе кремнийорганических соединений, могут длительное время подвергаться воздействию температуры свыше 200°С, не изменяя внешнего вида и не становясь хрупкими. Силиконовая пленка, нанесенная на изделие, делает его поверхность водоотталкивающей, она характеризуется высокими диэлектрическими свойствами.

Для защиты от коррозии в химической и других отраслях промышленности используют листовый футеровочный материал (винипласт, пластикат, фаолит, полиэтилен, резину и др.).

Пластикат и винипласт получают при переработке полихлорвиниловых смол. Пластикат изготавливают в виде мягких листов или лент, применяемых для обшивки химических аппаратов. Полихлорвинил стоек в разбавленных серной, азотной, плавиковой, фосфорной, соляной кислотах и в разбавленных щелочах. Винипласт получают прессованием полихлорвиниловой смолы при температуре 65 °С в виде труб, листов и фасованных изделий. Винипласт хорошо сваривается с помощью струи горячего воздуха.

Среди футеровочных материалов резина занимает особое место благодаря высокой эластичности, большому сопротивлению к истиранию, способности гасить колебания. Резина обладает высокой химической стойкостью в ряде агрессивных сред. Обкладку (футеровку) резиной химической аппаратуры называют гуммированием. Гуммированию подвергают внутренние поверхности и детали арматуры.

Физические свойства резины во многом зависят от количества введенной в нее серы. Мягкая резина получается при содержании серы (3 ÷ 4) %. При более высоком содержании серы резина становится менее эластичной, а при содержании серы свыше 15 % образуется твердая резина – эбонит. Эбонит хрупок, а по своей химической стойкости превосходит мягкую резину.

Гуммирование проводят по предварительно очищенной поверхности путем накладывания листов мягкой резины на стальную поверхность с нанесенным слоем клея. Изделие вместе с порошком серы помещают в специальные котлы, где при температуре 143 °С и давлении 3 атм в течение (4 ÷ 10) ч происходит вулканизация резины.

Гальванические покрытия

Технология нанесения

Подготовка. Одним из основных условий получения прочносцепленного с основой металлического покрытия является тщательная очистка поверхности покрываемого изделия от жировых, окисных и других

загрязнений.

Для подготовки поверхности изделий перед нанесением покрытия применяются механические, химические и электрохимические способы.

Механическая подготовка поверхности может состоять из шлифования, полирования, пескоструйной обработки.

Поверхность металла, как правило, покрыта жировыми загрязнениями и оксидной пленкой. Такая поверхность не смачивается электролитом и препятствует осаждению металла. Поэтому все изделия перед нанесением гальванического покрытия подвергаются обезжириванию и травлению с целью удаления с поверхности жировых загрязнений и оксидных пленок.

Обезжиривание проводят в щелочных растворах или органических растворителях. Под действием щелочи омыляемые жиры разлагаются, образуя растворимые в воде соли жирных кислот и глицерин. Минеральные масла химически не разлагаются щелочами, но под действием сил поверхностного натяжения пленка масла разрушается и собирается в капельки. Для полного освобождения поверхности металла от масла необходимо присутствие в растворе поверхностно-активных веществ, обладающих моющими и эмульгирующими свойствами, а также движение жидкости за счет нагревания или перемешивания раствора.

Травление производят с целью удаления окалина и толстых оксидных пленок. При химическом травлении черных металлов применяют, главным образом, серную и соляную кислоты.

Всегда после того, как гальваническое покрытие нанесено, шероховатость поверхности незначительно меняется. Как правило, немного увеличивается.

При нанесении металлических и неметаллических неорганических покрытий на детали следует учитывать, что:

- *при нанесении покрытий цинком, кадмием и оловом при толщине слоя до 10 мкм и хромом молочным до 50 мкм шероховатости детали R_a от 0,8 до 3,2 не изменяются; при толщине слоя цинка, кадмия и олова более 10 мкм и хрома молочного более 50 мкм шероховатость увеличивается на один параметр;*
- *при нанесении твердых покрытий на детали с шероховатостью R_a от 0,40 до 0,10 в большинстве случаев, особенно при нанесении толстых слоев покрытия, шероховатость увеличивается и может быть восстановлена полированием или глянцеванием;*
- *при нанесении фосфатных пленок шероховатость увеличивается на один параметр; детали после фосфатирования не могут иметь шероховатость поверхности выше R_a 3,2;*
- *при воронении изменение шероховатости не происходит.*

Наводороживание сталей

Наводороживание приводит к уменьшению их пластичности. Степень влияния водорода на механические свойства сталей сильно зависит от ее структуры (мартенсит, тростит, аустенит и т.д.). Например, сталь с трооститной структурой охрупчивается сильнее, чем с сорбитной. Самое сильное влияние проявляется на сталях с мартенситной структурой. При нанесении гальванического защитного покрытия на высокопрочную сталь, которая имеет высокие внутренние напряжения, есть риск возникновения трещин.

Сопротивление усталости

После нанесения гальванического покрытия основной металл легче поддается воздействию усталостных напряжений (снижается сопротивление усталости металла). Хромовые гальванические покрытия оказывают на сталь наиболее сильное влияние (особенно на высокопрочные марки). Это обуславливается, в основном, наводороживанием стали, а также низкой пластичностью и прочностью хрома.

Приложение 7. Виды защиты от коррозии

Изоляция

Электрохимическую (гальваническую) коррозию можно предотвратить посредством выбора правильных сочетаний материалов. Однако это не всегда представляется возможным и иногда требуется принять другие меры. Одной из таких мер является гальваническое разделение различных материалов, как показано на рисунке



Рисунок 18. Условия предотвращения гальванической коррозии при сочетании различных металлов

Электрохимическая защита

Электрохимическая защита – эффективный способ защиты готовых изделий от электрохимической коррозии. В некоторых случаях невозможно возобновить лакокрасочное покрытие или же защитный оберточный материал, тогда целесообразно использовать электрохимическую защиту. Например, покрытие подземного или подводного трубопровода очень трудоемко и дорого возобновлять, иногда просто невозможно. Электрохимическая защита надежно защищает изделие от коррозии.

Суть электрохимической защиты заключается в принудительной поляризации: к готовому металлическому изделию извне подключается постоянный ток (источник постоянного тока или протектор). Электрический ток на поверхности защищаемого изделия создает катодную поляризацию электродов микрогальванических пар. Результатом этого является то, что анодные участки на поверхности металла становятся катодными. А вследствие воздействия коррозионной среды идет разрушение не металла конструкции, а анода.

В зависимости от того, в какую сторону (положительную или отрицательную) смещается потенциал металла, электрохимическую защиту подразделяют на *анодную* и *катодную*.

Для титана и хромоникелевых сплавов применяют анодную защиту, а чугуна и углеродистых сталей – катодную. ГОСТ 26301-85 и ГОСТ 26251-84

Катодная защита от коррозии

Катодная электрохимическая защита от коррозии применяется тогда, когда защищаемый металл не склонен к пассивации. Суть катодной защиты состоит в приложении к изделию внешнего тока *от отрицательного полюса*, который поляризует катодные участки коррозионных элементов, приближая значение потенциала к анодным. Положительный полюс источника тока присоединяется к аноду. При этом коррозия защищаемой конструкции почти сводится к нулю. Анод же постепенно разрушается и его необходимо периодически менять.

Существует несколько вариантов катодной защиты: поляризация от внешнего источника электрического тока; уменьшение скорости протекания катодного процесса (например, деаэрация

электролита); контакт с металлом, у которого потенциал свободной коррозии в данной среде более электроотрицательный (одна из разновидностей – протекторная защита).

Внешним источником тока служат станции катодной защиты, которые состоят из выпрямителя (преобразователь), токоподвода к защищаемому сооружению, анодных заземлителей, электрода сравнения и анодного кабеля.

Катодная защита применяется как самостоятельный, так и дополнительный вид коррозионной защиты.

В использовании катодной защиты есть свои недостатки. Одним из них является опасность перезащиты. Перезащита наблюдается при большом смещении потенциала защищаемого объекта в отрицательную сторону. В результате – разрушение защитных покрытий, водородное охрупчивание металла, коррозионное растрескивание.

Анодная защита от коррозии

Анодную электрохимическую защиту применяют для конструкций, изготовленных из титана, низколегированных нержавеющей, углеродистых сталей, железистых высоколегированных сплавов, разнородных пассивирующихся металлов. Анодная защита применяется в хорошо электропроводных коррозионных средах.

При анодной защите потенциал защищаемого металла смещается в более положительную сторону до достижения пассивного устойчивого состояния системы. Достоинствами анодной электрохимической защиты является не только очень значительное замедление скорости коррозии, но и тот факт, что в производимый продукт и среду не попадают продукты коррозии.

Установка для анодной электрохимической защиты от коррозии состоит из источника внешнего тока, электрода сравнения, катода и самого защищаемого объекта.

Для того, чтоб узнать, возможно ли для определенного объекта применить анодную электрохимическую защиту, снимают анодные поляризационные кривые, при помощи которых можно определить потенциал коррозии исследуемой конструкции в определенной коррозионной среде, область устойчивой пассивности и плотность тока в этой области.

Для изготовления катодов используются металлы малорастворимые, такие, как высоколегированные нержавеющей стали, тантал, никель, свинец, платина.

Чтобы анодная электрохимическая защита в определенной среде была эффективна, необходимо использовать легкопассивируемые металлы и сплавы, электрод сравнения и катод должны все время находится в растворе, качественно выполнены соединительные элементы.

Для каждого случая анодной защиты схема расположения катодов проектируется индивидуально.

Для того, чтоб анодная защита была эффективной для определенного объекта, необходимо, чтоб он отвечал некоторым требованиям:

- все сварные швы должны быть выполнены качественно;
- в технологической среде материал, из которого изготовлен защищаемый объект, должен переходить в пассивное состояние;
- количество воздушных карманов и щелей должно быть минимальным;
- на конструкции не должно присутствовать заклепочных соединений;
- в защищаемом устройстве электрод сравнения и катод должны всегда находиться в растворе.

Протекторная защита

Протекторная защита – это разновидность катодной защиты, не требующая внешнего источника тока. Суть заключается в присоединение к защищаемому изделию металлического протектора с более электроотрицательным потенциалом. Механизм действия протекторной защиты заключается в превращении всей поверхности защищаемой металлической конструкции в один общий неразрушающийся катод. Анодами при этом будут являться подключенные к защищаемой конструкции электроды из более электроотрицательного металла — протекторы. Электрический защитный ток

получается вследствие работы гальванической пары протектор–защищаемая конструкция.

Со временем протектор корродирует и его необходимо заменять на новый. Срок службы рассчитывается.

Каждый протектор имеет свой радиус защитного действия, который определяется максимально возможным расстоянием, на которое можно удалить протектор без потери защитного эффекта. Применяется протекторная защита чаще всего тогда, когда невозможно или трудно и дорого подвести к конструкции ток.

Для изготовления протекторов используют такие металлы: магний, цинк, железо, алюминий. Чистые металлы не выполняют в полной мере своих защитных функций, поэтому при изготовлении протекторов их дополнительно легируют. Пример протекторной защиты представлена на рисунке 1.

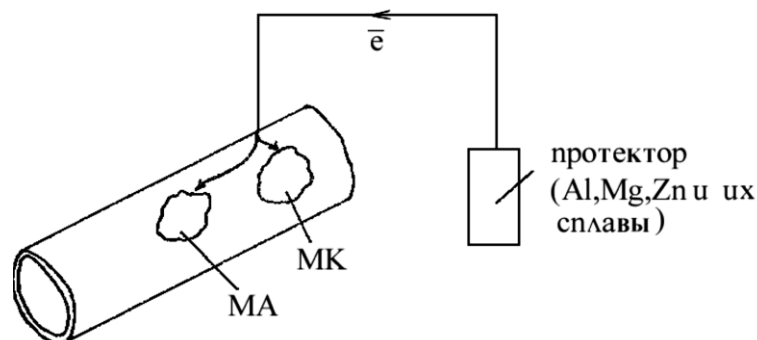


Рисунок 1. Схема протекторной защиты: МА – микроанод; МК - микрокатод

Применение протекторной защиты от коррозии трубопроводов и конструкций из металла в кислых средах не имеет смысла, что обусловлено повышенным темпом саморастворения протектора. Она рекомендуется для использования в нейтральных средах, будь то обычный грунт, речная или морская вода.

Пассивирование

Пассивирование – технологический процесс защиты металлов от коррозии с помощью специальных растворов или процессов, приводящих к созданию оксидной плёнки.

Вещества, с помощью которых металлическую поверхность переводят в пассивное состояние – пассиваторы, это неорганические вещества, которые обладают окислительными свойствами (хроматы, молибдаты, нитраты). Эти вещества сдвигают коррозионный потенциал в положительную сторону, тем самым снижая скорость коррозии. Также металлы можно перевести в пассивное состояние не только под действием окислителей, но и электрохимически, подав на них положительный потенциал.

При взаимодействии металлов с теми или иными компонентами растворов (расплавов) в определённом диапазоне потенциалов на поверхности металла образуются адсорбционные или фазовые слои (плёнки). Эти слои образуют плотный, почти непроницаемый барьер, благодаря чему коррозия сильно тормозится или полностью прекращается. Пассивирование может быть двух видов: химическое и электрохимическое.

Химическое пассивирование

Химическое пассивирование проводят окунанием либо непосредственным нанесением реагентов на саму поверхность без применения электрического тока. В зависимости от используемых веществ, химическое пассивирование может проводиться при комнатной температуре или с подогревом электролита. Также химическое пассивирование применяют для очистки поверхности коррозионностойких сталей от окалина и окислов и повышения коррозионной стойкости.

Электрохимическое пассивирование

Проводят в растворах окислителей при воздействии электрического тока. Под воздействием тока частицы оседают на поверхности защищаемого изделия, создавая защитный слой. Этот слой, состоящий из

малорастворимых соединений, получается более равномерный, чем при использовании метода химического пассивирования.

Защита металлов от коррозии уменьшением агрессивности коррозионной среды

Снижение коррозионной активности среды может быть осуществлено двумя способами:

- удалением из агрессивной среды компонентов, вызывающих коррозию металлов;
- введением в агрессивную среду специальных веществ, которые вызывают значительное снижение скорости коррозионного процесса. Такие вещества называют замедлителями, или ингибиторами, коррозии.

Обработка рабочей среды

Обработка коррозионной среды для снижения ее агрессивности осуществляется уменьшением в ней содержания окислителя. В растворах электролитов это достигается путем снижения содержания ионов водорода или удаления кислорода. В кислых растворах повышают pH раствора, т.е. уменьшают концентрацию ионов водорода.

При нагревании воды или раствора электролита вследствие уменьшения растворимости кислорода происходит его удаление из агрессивной среды. Пропускание через раствор инертного газа также способствует снижению содержания кислорода в растворе. При химической обработке воды в нее добавляют восстановители, которые связывают растворённый кислород. Удалить кислород из воды можно также пропусканием ее через слои железных стружек.

Ингибирование

Ингибиторы – это вещества, способные в малых количествах замедлять протекание химических процессов или останавливать их.

Название ингибитор происходит от лат. *inhibere*, что означает сдерживать, останавливать. Применение ингибиторов – один из эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах (в атмосферных, в морской воде, в охлаждающих жидкостях и солевых растворах, в окислительных условиях и т.д.). По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы подразделяют на анодные, катодные и экранирующие, т.е. изолирующие активную поверхность металла. Механизм действия большинства ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности с последующим торможением катодных и анодных процессов.

Ингибиторы специфичны для каждой группы химических реакций. Коррозия металлов – это лишь один из типов химических реакций, которые поддаются действию ингибиторов.

В зазорах подход ингибитора к поверхности металла часто бывает затруднен, поэтому концентрации, которой достаточно для предотвращения равномерной коррозии, в условиях щели недостаточно.

Приложение 8: Методы контроля коррозионной стойкости

Контроль коррозионной стойкости

По общему характеру методы коррозионных исследований подразделяются на следующие:

- лабораторные исследования – изучение коррозионного поведения металлических образцов в искусственно созданных условиях;
- внелабораторные/эксплуатационные исследования – коррозионные исследования образцов в естественных эксплуатационных условиях;
- экспресс испытания

Наличие и вид коррозионных разрушений определяют качественно: визуально, или металлографически, иногда с помощью индикаторов, меняющих окраску при взаимодействии с продуктами коррозии.

Лабораторные коррозионные исследования могут быть ускоренными, т. е. проводимыми в искусственных условиях, ускоряющих коррозионные процессы, протекающие в естественных условиях эксплуатации. Ускорение испытаний достигается облегчением протекания контролируемых процессов без изменения характера коррозионного процесса. В некоторых случаях проводят длительные испытания, соответствующие по продолжительности времени эксплуатации. Ускоренные и длительные методы исследований дополняют и контролируют друг друга. Методы ускоренных испытаний должны учитывать условия эксплуатации. Режим необходимо подобрать таким образом, чтобы обеспечивалась высокая скорость коррозии в течение всего периода испытаний. Ускорение процесса атмосферной коррозии, например, достигается созданием условий периодической конденсации влаги на поверхности изделий, т. е. повышением концентрации коррозионного компонента.

Экспресс-методы исследований коррозионных процессов при эксплуатации и ремонте оборудования и металлоконструкций занимают особое место. Например, своевременное обнаружение коррозии металлов, находящихся в контакте с агрессивной средой, – определение склонности металла к межкристаллитной коррозии и выявление ее начальных стадий, имеет большое значение при эксплуатации аппаратов химической промышленности.

Методы коррозионных испытаний

Методы исследования коррозионных процессов можно поделить на несколько основных групп.

Визуальный метод применяют при эксплуатации оборудования. Он позволяет установить изменение микрогеометрии поверхности металла, вид коррозионного разрушения, нарушение защитного покрытия и т.д. Этот метод используют для оценки сплошной коррозии и некоторых видов местной коррозии (точечная, пятнами и др.).

На блестящих металлических поверхностях начальные стадии коррозии можно обнаружить по изменению коэффициента отражения света.

Металлографические методы позволяют обнаружить начальные стадии структурной коррозии. Их можно применить в условиях эксплуатации оборудования без отбора образцов. Существуют методы обнаружения начальных стадий межкристаллитной коррозии (МКК) непосредственно на элементах металлических конструкций. Шлифы делают в профильном сечении. После обезжиривания и травления поверхности шлифа определяют расположение границ зерен. Замкнутые границы зерен характеризуют склонность металла к МКК или ее начало.

Химические и электрохимические методы позволяют идентифицировать состав металла элементов оборудования и продуктов коррозии, определить анодные и катодные зоны в условиях неравномерной и местной коррозии металлов, выявить гетерогенные включения, выходящие на поверхность металла (капельный метод или наложение влажной индикаторной бумаги).

Методы механических испытаний заключаются в сравнении механических свойств металла до и после воздействия коррозионной среды. К ним относят испытания на прочность, растяжение, ударную вязкость, изгиб и др.

Склонность сталей и сплавов к локальным видам коррозии (межкристаллитной, питтинговой, щелевой, коррозионному растрескиванию) оценивают по соответствующим методикам:

- ГОСТ 9.905-82 (ИСО 7384:2001, ИСО 11845:1995) «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования»;

- ГОСТ 9.908-85 «Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости»

- ГОСТ 9.912-89 «Стали и сплавы коррозионно-стойкие методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии»

- ГОСТ 6032-2003 (ИСО 3651-1:1998, ИСО 3651-2:1998) «Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии»

- МСКР-01-85 (NACE-TM-01-77, метод А) «Испытания на стойкость против сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением».

- ASTM A262 Стандартные методики выявления склонности к межкристаллитной коррозии аустенитных нержавеющей сталей

Контроль склонности к МКК

Отбор образцов и испытание стойкости к МКК заготовок из высоколегированных сталей и сплавов производится по ГОСТ 6032.

В зависимости от химического состава стали и сплава и их назначения выбирают один из следующих методов испытаний на стойкость металла к МКК: АМУ, АМУФ, ВУ, ДУ, В, Б.

В условных обозначениях методов АМУ, АМУФ, ВУ, ДУ, Б, В буквы обозначают:

- А, Б, В, Д - буквенное наименование методов;
- М * - присутствие в растворе для испытаний металлической меди;
- Ф - присутствие в растворе для испытаний иона фтора;
- У - ускоренные испытания.

** – Медь здесь действует как сильный деполяризатор. В результате выделения меди на теле зерен получается значительная разница потенциалов между самими зернами и границами зерен (с выпавшими карбидами и недостатком хрома) и наступает быстрое разрушение границ.*

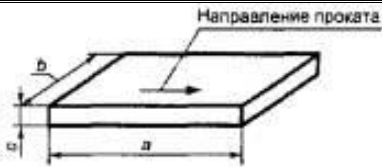
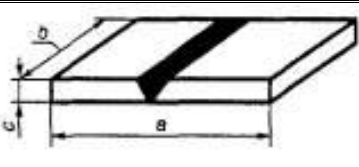
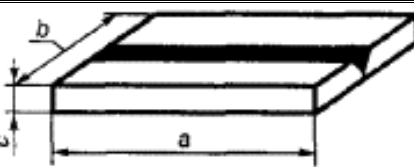
Заготовки для образцов вырезают:

- из листа толщиной не более 10 мм, ленты и проволоки - из любого места в продольном направлении;
- из листа толщиной более 10 мм - из поверхностных слоев в продольном направлении. Допускается для испытаний методами АМУ, АМУФ, ВУ и В вырезать заготовки по сечению металла;
- из сортового: круглого, квадратного, шестигранного, фасонного проката - из осевой зоны в продольном направлении; из других видов проката - из любого места;
- из трубной заготовки - из осевой зоны в продольном или поперечном направлении;
- из труб - из любого места;
- из поковок - из напусков или тела поковки;
- из отливок - из тела отливки, из приливов или отдельно отлитых образцов;
- из наплавленного металла - из поверхностных слоев;
- из металла шва - из осевой зоны в продольном или поперечном направлении.

Допускается отбор заготовок для образцов проводить из промежуточной передельной заготовки при условии последующей аустенизации и провоцирующего нагрева или аустенизации без провоцирующего нагрева изготавливаемых из нее образцов.

Образцы могут быть плоскими, в виде сегмента или патрубка, цилиндрические. В основном применяются плоские образцы, см. таблица 3.

Т а б л и ц а – Виды плоских образцов для испытаний МКК

Контроль основного металла	Сварной образец	
	тип 1	тип 2
		
b - ширина образца; c - толщина образца; h - длина трубчатого образца, высота образца или патрубка; a - длина образца. Примечание – из наплавленного металла и металла шва изготавливают образцы, аналогичные плоскому несварному образцу		

Для испытания методами АМУ, АМУФ, ВУ, В изготавливают по четыре образца: несварных, наплавленного металла и металла шва, два из которых являются контрольными. Для листа и труб из сталей аустенитного класса - два образца (контрольные образцы не требуются).

Сварные образцы изготавливают в количестве 8 шт., 4 из которых являются контрольными.

Контрольные образцы не подвергают кипячению в растворах, используемых в указанных выше методах. Они предназначены для определения реакции металла на изгиб без воздействия среды.

Стабилизированные стали и сплавы (содержащие титан и/или ниобий) и нестабилизированные стали и сплавы с содержанием углерода не более 0,030 % испытывают на образцах, изготовленных из заготовок, подвергнутых дополнительному провоцирующему нагреву. Режимы указаны в ГОСТ 6032.

Нестабилизированные стали (не содержащие титан или ниобий) с содержанием углерода более 0,030 % испытывают на образцах без провоцирующего нагрева, если нет дополнительных указаний в нормативных документах на металлопродукцию.

Высоколегированные стали и сплавы, упрочняемые термической обработкой (в том числе стали марок 14X17H2, 07X16H4Б и др.) провоцирующему нагреву не подвергаются и испытываются в том состоянии термической обработки, в котором они устанавливаются в изделие. Заготовки из сталей марок 14X17H2 и 07X16H4Б испытываются на стойкость к МКК по методу А ГОСТ 6032 без провоцирующего нагрева с кипячением 15 часов.

Сущность метода заключается в выдержке (24 или 48 часов) образцов в кипящем растворе, состав которого определяется выбранным методом испытания:

- Метод А: Образцы сталей выдерживают в кипящем растворе 16 %-ной серной кислоты и сульфата меди;
- Метод АМУ: Образцы сталей выдерживают в кипящем водном растворе сернокислой меди и серной кислоты в присутствии металлической меди (стружка);
- Метод АМУФ: образцы стали выдерживают при температуре $(20 \div 30)^\circ\text{C}$ в водном растворе сернокислой меди, серной кислоты, фтористого натрия или калия в присутствии металлической меди.

После этого образцы вынимают и загибают на $(85 \div 95)^\circ$ так чтоб изгиб находился на поверхности, которая будет рабочей. Если неизвестно какая поверхность листа, из которого вырезан образец, является рабочей в действующем оборудовании, а также для обнаружения МКК, вызванной наличием

науглероженного слоя на поверхности образца, проверяют обе поверхности, изгибая образец Z-образно. При невозможности Z-образного изгиба образца проводят изгиб двойного количества образцов: одну половину изгибают по одной из поверхностей, вторую - по другой.

Затем устанавливают наличие склонности к МКК при помощи лупы с увеличением $\times (7 \div 12)$ или металлографически. Если при осмотре образцов под лупой на заготовках не видно трещин, это означает, что изделия обладают требуемой стойкостью к межкристаллическому разрушению. Заметим – допускается наличие микротрещин на кромках заготовок.

Металлографическая методика применяется в ситуациях, когда образцы не могут изогнуть под требуемым углом из-за их малых геометрических параметров. При такой проверке вырезается шлиф длиной около 2 см из заготовки. Обратите внимание! Плоскость реза при этом по отношению к поверхности заготовки должна быть перпендикулярной. Затем шлиф протравливают и анализируют при 200-кратном увеличении (используется микроскоп).

Однако, наиболее точным является измерение электросопротивления образца до и после кипячения в реактиве. У стали склонной к МКК после испытания сильно повышается электрическое сопротивление, тогда как здоровая сталь не дает заметного изменения электросопротивления.

Для заготовок деталей АС испытание стойкости к МКК производится по методам А и АМУ ГОСТ 6032.