

БП452
Б20

34.66
Б20

МИР ЗНАНИЙ

С. А. БАЛЕЗИН

Отчего и как разрушаются металлы



Балезин С. А.

Б20 Отчего и как разрушаются металлы. Пособие для учащихся. Изд. 3-е, перераб. М., «Просвещение», 1976.

160 с. с ил. (Мир знаний).

Прочитав книгу Балезина С. А. «Отчего и как разрушаются металлы», читатель ознакомится с современными взглядами на коррозию и методами борьбы с нею. Автор пособия рассказывает о значении металлов для человека и об огромном экономическом ущербе, наносимом коррозией народному хозяйству. Учащиеся смогут познакомиться с основными вопросами электрохимической теории, расширяющими их знания о свойствах металлов и сплавов. Часть книги посвящена вопросам защиты металлов от разрушения — описанию различных методов борьбы с коррозией: создание защитных пленок на поверхности металлов, металлических и неметаллических покрытий и т. д. Особое внимание уделено методам защиты металлов и их сплавов с помощью ингибиторов. Автор дает практические советы по защите металлических изделий в быту и на производстве. Рисунки и схемы, имеющиеся в пособии, помогут усвоить излагаемый материал.

ВВЕДЕНИЕ

Пожар! Какие бедствия наносит он народному хозяйству! Для борьбы с ним в стране создана государственная служба противопожарной охраны, изданы специальные законы и установлены обязательные мероприятия.

Пожар — это горение, т. е. соединение кислорода с веществом с образованием пламени и выделением теплоты. Для возникновения горения необходимо тело нагреть до температуры воспламенения.

Многие вещества соединяются с кислородом — окисляются и при температуре окружающей среды, но это окисление происходит медленно, без выделения света и не называется горением. Такому медленному окислению подвергаются не только горючие вещества, но и изделия из металлов. Этот своеобразный «пожар» протекает постоянно и всюду, где мы встречаемся с металлом. Скорость такого окисления зависит от многих причин и прежде всего от условий, в которых находятся изделия из металла. Трудно подсчитать, какие убытки, а иногда и бедствия наносит этот медленно, но непрерывно протекающий процесс.

Металл служит примером прочности. Недаром, когда хотят подчеркнуть это свойство, говорят: «прочный как сталь». С понятием «металл», «металлический», «стальной» связано представление о чем-то неизменном, твердом, прочном.

Но заглянем в Исторический музей, где нас познакомят с остатками вооружения наших предков, извлеченных при раскопках древних могил, и мы увидим, что когда-то блестящие и прочные мечи, топоры, стальные кольчуги и другие металлические изделия потеряли блеск и прочность. Они покрыты не только толстым слоем ржавчины, но почти полностью разрушены. Такому разрушению подвергаются металлические предметы, не только оставленные в земле, но и находящиеся в сыром помещении.

Следовательно, металлы оказываются далеко не такими прочными, как об этом гласит народная молва. Под влиянием внешней среды, водных растворов кислот, солей и электрического тока они окисляются, в результате чего разрушаются.

Такого рода разрушение металлов получило название **коррозии**.

Почему же они разрушаются?

Как известно, все металлы, за исключением золота, платины, серебра, встречаются в природе в виде соединений с кислородом, серой, а также в виде солей серной, соляной и других кислот, т. е. в окисленном состоянии. Чтобы получить их в чистом виде, необходимо затратить химическую или электрическую энергию. Так, например, для получения железа из его руд строятся громадные доменные печи, в которых оно выплавляется.

Другие металлы получают с помощью электрического тока электролизом их соединений. Из расплава поваренной соли получают металлический натрий, из расплава солей и оксидов алюминия — алюминий и т. д. На получение металлов в чистом виде затрачивается огромная энергия. Из естественного, природного (окисленного) состояния они переводятся в металлическое состояние. Это состояние неустойчиво. Металл как бы стремится вновь перейти в то соединение, в котором существует в природе.

Коррозия металлов — это процесс перехода металла в то природное, естественное состояние, в котором мы встречаем его в земной коре.

Почему же все-таки при некоторых условиях металлы не так быстро переходят в свое естественное состояние, в оксиды или соли кислот? Например, каждый из вас слышал о Царь-пушке, которую еще в 1586 г. отлил рус-

ский мастер Андрей Чохов. Эта пушка в настоящее время находится в Кремле. За это время она покрылась слоем оксидов, но полностью не разрушилась. В том же Московском Кремле находится Царь-колокол массой в 12 тыс. пудов, который был изготовлен мастерами Моториными в 1733 г.

Одним из замечательных памятников старого Дели в Индии является минарет Кутуб-Минар, построенный в 1200 г. Во дворе минарета уже более тысячи лет стоит известная Делийская железная колонна (рис. 1). Эта колонна знаменита тем, что она не подверглась разрушающему действию коррозии.

О Делийской колонне рассказывают много легенд, касающихся ее исключительной коррозионной стойкости. Гиды утверждают, что для создания этого памятника была использована нержавеющая сталь. Однако анализ, сделанный индийским ученым Чедари, показывает, что эта колонна в основном состоит из почти чистого железа. Углерода в железной колонне 0,08%; кремния — 0,046%; серы — 0,006%; фосфора — 0,114%; азота — 0,032%; остальное — железо. Следует указать, что она была выплавлена и откована из одного куска, что свидетельствует о высокоразвитом искусстве индийских металлургов того времени.

Чем же объясняют исключительную коррозионную устойчивость металла, из которого сделана колонна? Многие объясняют высокую коррозионную стойкость этой

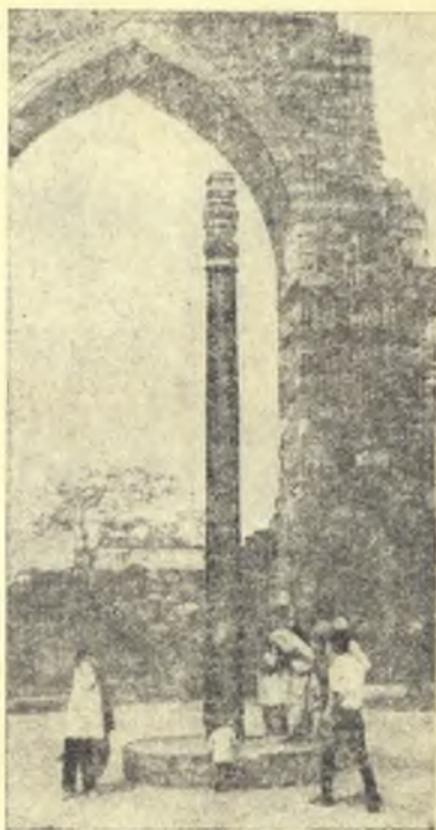


Рис. 1. Делийская колонна.

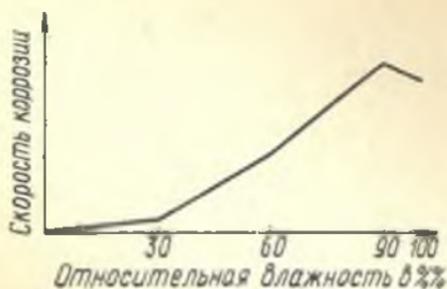


Рис. 2. Скорость коррозии в зависимости от влажности среды.



Рис. 3. Укладка труб на одном из участков строительства газопровода Шебелинка — Белгород.

колонны тем, что она была смазана маслом. Однако это объяснение не может быть сколько-нибудь удовлетворительным, потому что за много столетий масло должно было окислиться и в окисленной форме не только не защищать металлы, но, наоборот, вызывать коррозию. Некоторые утверждают, что металл колонны защищает пленка, которая была образована при обработке металла сверхнагретым паром, но и это допущение опадает, так как на колонне много царапин, где пленка должна была быть разрушена.

Была выдвинута теория о том, что защищает колонну пленка из шлака, образовавшегося при ее выплавке. Вряд ли это утверждение правильно. Скорее всего высокую коррозионную стойкость Делийской колонны можно объяснить условиями, в которых она находится. Дело в том, что климат Дели, в особенности там, где находится колонна, очень сухой: относительная влажность в течение года не превышает 50—60%, а обычная — в пределах 30—40%.

Английский ученый Вернон нашел, что при относительной влажности до 30% коррозия металла практически не наблюдается, при повышении же влажности до 60—70% наблюдается медленное увеличение коррозии. При влажности выше 70% коррозия резко возрастает и несколько сни-



Рис. 4. Коррозия газопроводной трубы.

жается при влажности выше 90% (рис. 2). Следует также заметить, что окружающий воздух в данной местности не содержит коррозионно-агрессивных газов.

Итак, коррозионная стойкость металлов в значительной мере зависит и от условий, в которых они находятся.

Вы часто видите, как на улицах города роют глубокие траншеи, в которые закладывают металлические трубы для проводки газа, воды или стока канализационных вод. Присмотритесь внимательно, как и в каком виде укладываются эти трубы. Перед укладкой в землю их тщательно очищают от ржавчины, затем покрывают толстым слоем особых смол, а сверху этот слой обертывают специальной бумагой (рис. 3).

Зачем это делают? Ведь трубы бетонные, асбестовые, керамические, т. е. сделанные из глины, закладывают в почву без всякой предварительной обработки. На этот вопрос ответить просто: если мы в ту же почву рядом с металлическими трубами, хорошо обработанными, зароем трубы необработанные, то через несколько месяцев необработанные трубы проржавеют и потребуют замены, в то время как хорошо подготовленные будут долго служить.

Особенно сильно разрушаются металлы при контакте с кислотными растворами. На рисунке 4 показана газопроводная труба. Здесь в вогнутом участке трубы (в соответствии с рельефом местности) в результате охлаждения пара скапливается вода. В воде растворяются сопутствующие газы — сероводород, углекислый газ и др. — и создается кислый раствор, который быстро разрушает металл.

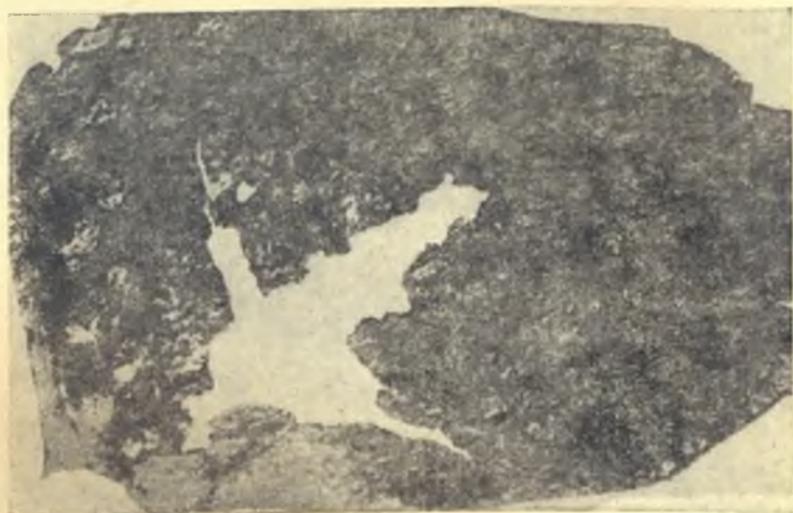


Рис. 5. Деталь сернокислотной цистерны, разрушенная кислотой.

На рисунке 5 показана деталь цистерны для перевозки кислот, разъеденная кислотой.

Следовательно, металлические изделия, чтобы они дольше служили и мы могли ими пользоваться, нуждаются в определенном уходе. Если трубы, проложенные в почве, требуют одного ухода, то металлические фермы железнодорожного моста, железные крыши домов и другие изделия, которые подвергаются систематическому воздействию воздуха, воды, снега,— другого. Вы хорошо знаете, что металл покрывают красками, лаками, которые защищают его от воздействия внешней среды. Однако даже при самом тщательном уходе крыша из железа может служить не более 3—5 лет. Прочный материал вследствие коррозии становится малопрочным, вплоть до того, что он рассыпается на мелкие части — продукты коррозии, т. е. соединенный железа с кислородом воздуха, водой, углекислым газом. Чтобы сохранить металл, необходимо соблюдать меры, предохраняющие его от разрушения. Эта задача является делом не только специалистов, но и всех, кто в той или иной мере применяет изделия из металлов.

Человек не только должен знать, почему разрушается металл, но и как сберечь его от разрушения, ибо трудно себе представить сейчас нашу жизнь без металла, который в жизни человеческого общества играет первостепенную роль. Из него делают тысячи различных предметов: станки, автомобили, тракторы, сложные аппараты, самолеты, реактивные двигатели. Наши города и села связаны металлическими линиями проводов. С их помощью передают телеграммы, электрическую энергию, приводящую в движение машины на фабриках, заводах и освещающую наши жилища, ведутся телефонные разговоры. По металлическим трубам, проложенным под землей, протекают реки нефти из одних районов в другие. Так, из Баку по нефтепроводам течет нефть в Батуми, по магистральному нефтепроводу из Самотлора — в Альметьевск, по трубам подается газ из Саратова в Москву и т. д. По трубам же подается вода от центральной водопроводной станции города на фабрики, заводы и в наши квартиры. Но металл играет большую роль не только в промышленности, он окружает нас и в быту. Садясь обедать, мы едим металлическими ложками, вилками, ножами. Чтобы написать письмо своему другу, мы берем ручку, в которую вставлено металлическое перо. Всюду металл, без него нельзя представить себе современную жизнь.

Человечество знакомо с металлами тысячи лет. Первыми известными металлами были медь и золото — они встречаются в природе в самородном состоянии. Но они не обладают необходимыми для практики свойствами. Позднее выяснилось, что сплавы золота с медью или меди с оловом более твердые и прочные, нежели вещества, взятые в отдельности.

Долгое время человек употреблял для изготовления всякого рода изделий сплавы меди с оловом. Они получили общее название — бронза. В истории человечества этот период, когда бронза широко использовалась, называют бронзовым веком. Из бронзы изготовляли топоры, ножи, мечи и другие изделия. Однако бронза не была достаточно тверда и прочна. Позднее человек научился получать железо из его руд. Железных руд в земной коре очень много, а выплавлять из руды железо сравнительно легко. Поэтому железо и его сплавы стали заменять бронзу. В истории человеческого общества насту-

пил, как говорят, железный век. Представьте себе, что бы произошло, если бы на Земле исчезло железо. Получилась бы фантастически страшная картина: рушащиеся дома, заводы, исчезающие автомобили и т. д. Одним словом, полный хаос разрушения.

Роль железа в истории развития человеческого общества очень красочно охарактеризовал Ф. Энгельс: «...Железо сделало возможным полеводство на более крупных площадях, расчистку под пашню широких лесных пространств; оно дало ремесленнику орудия такой твердости и остроты, которым не мог противостоять ни один камень, ни один из других известных тогда металлов»¹.

Было обнаружено, что сплавы железа с углеродом гораздо тверже сплавов меди с оловом. Сплавы железа с углеродом получили название сталей, в них углерода находится до 2%. Если углерода больше 2%, то такие сплавы называются чугунами.

Раскопки, произведенные специалистами, показали, что железо на территории нашей страны было известно 2 тыс. лет назад. В России впервые возникло изготовление металлических изделий с помощью литья, т. е. металлы расплавляли, выливали в специальную форму и последующей обработкой превращали в готовые изделия. Промышленность, изготавливающая металл, а также его обрабатывающая, называется металлургической. Особенно быстро она начала развиваться в первой четверти XVIII в. при Петре I. Так, к началу XVIII в. выплавлялось около 150 тыс. пудов чугуна, в 5 раз меньше, чем в Англии, но уже во второй половине XVIII в. Россия опередила Англию по выплавке металла. В начале XIX в. выплавка металла составила уже около 10 млн. пудов.

Однако отсталость дореволюционной России, зависимость ее экономики от иностранного капитала мешали развитию русской промышленности и, в частности, развитию металлургии. Только после Великой Октябрьской социалистической революции, создавшей новую, социалистическую систему народного хозяйства, Россия из отсталой земледельческой страны превратилась в индустриаль-

¹ Энгельс Ф. Происхождение семьи, частной собственности и государства. М., 1974, с. 181—182.

ную державу. В 1973 г. выплавка чугуна увеличилась более чем в 20 раз по сравнению с тем количеством, которое выплавлялось в 1913 г. Однако то количество металла, которое производится в нашей стране, еще далеко не может удовлетворять все нужды различных отраслей народного хозяйства.

Одной из важнейших задач в настоящее время является не только увеличение производства металла, но и сохранение его от разрушения. Борьба со злейшим врагом металла — коррозией начинается со времени изготовления металлических изделий. За последнее время защита металлов от коррозии приобрела особое значение, так как в промышленности и в технике применяют высокие температуры, давления, большие скорости, а также среды, в которых они являются особенно неустойчивыми, например растворы кислот, щелочей, солей и т. д.

Чтобы представить, какое значение имеет борьба с коррозией металлов, рассмотрим, какой вред она приносит. Подсчеты, которые были сделаны в начале 20-х годов нашего века, показали, что за время с 1860 по 1920 г., т. е. за 60 лет, было выплавлено чугуна во всем мире 1860 млн. т, а в результате коррозионных разрушений погибло 660 млн. т, что составляет около 33% от всего выплавленного металла. В 1969 г. подсчитали, что только в США коррозия нанесла ущерб, выражаемый суммой около 7 млрд. долларов в год. В Англии считают, что примерно около 10% всей ежегодно выплавляемой стали идет на покрытие безвозвратных потерь металла от коррозии.

По далеко не полным подсчетам наша страна ежегодно теряет 5—6 млн. т металла, стоимость которого в изделиях измеряется сотнями миллионов рублей. Иначе говоря, буквально в пыль превращается годовая продукция крупного металлургического комбината. Это так называемый прямой ущерб, наносимый в результате коррозионных разрушений металла. Есть и косвенный: он связан с порчей и выходом из строя всевозможных машин, приборов, металлических конструкций, которые являются более ценными, чем сам металл, пошедший на их изготовление. Коррозия некоторых важных деталей, например поршней автомобильного двигателя, кузова, шасси, делает автомобиль непригодным для его эксплуатации. Металл автомобиля сохранился, но автомобиль в

результате коррозионного разрушения отдельных его деталей потерял свое назначение. Необходимость замены водопроводных и канализационных труб, разрушенных коррозией, связана с расходом не только по замене старых труб новыми, но также и с затратами большого труда на извлечение из почвы старых и закладку новых труб.

Коррозия иногда приводит и к тяжелым последствиям. Так, например, в котельных установках, когда не приняты достаточные меры защиты металла от коррозии, происходят взрывы котлов.

Даже такой незначительный вид коррозии, как потускнение зеркальных поверхностей, приводит к замене сложных сооружений, например прожекторов, новыми или к очень значительному их ремонту, требующему больших затрат. Пожалуй, трудно перечислить громадный ущерб, который связан с коррозионными разрушениями металлических изделий.

Чтобы понять, как можно лучше защитить металл от коррозии, познакомимся с некоторыми свойствами и строением металлов.

Часть I

КОРРОЗИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

В настоящее время известно 105 химических элементов, из них более 70 металлы. Последние весьма распространены в природе и встречаются в виде различных соединений в недрах земли, водах рек, озер, морей, океанов, составе тел животных, растений и даже в атмосфере. Можно сказать, что соединения металлов находятся повсюду.

Были сделаны подсчеты содержания химических элементов в горных породах. Результаты очень любопытны. Оказалось, что в 1 м^3 горных пород содержится:

кислорода	1274 кг	натрия	71,28 кг
кремния	737 »	калия	70,2 »
алюминия	237,6 »	магния	56,7 »
железа	137,7 »	титана	16,2 »
кальция	97,2 »		

Запасы каждого из остальных элементов не превышают $2,7 \text{ кг}$ на 1 м^3 .

Металлы находятся и в воде, хотя в очень небольших количествах. Но если собрать их из всех вод земного шара, то это будет составлять миллиарды тонн. Так, например, подсчеты показывают, что золота в воде земного шара содержится около 500 млн. т, а серебра и ртути — десятки миллионов тонн.

По своим свойствам металлы резко отличаются от неметаллов. Впервые это различие металлов и неметаллов

определил М. В. Ломоносов. «Металлы, — писал он, — тела твердые, ковкие, блестящие». Это простое определение сохранилось и по настоящее время. Все металлы имеют металлический блеск, почти все они ковкие и прочные. Металлы хорошо проводят теплоту, электрический ток. Именно благодаря этим свойствам они широко распространены в технике. Из всех 70 металлов наибольшее распространение и применение получили железо, алюминий и их сплавы. Наиболее используется в технике железо, но не потому, что оно широко распространено в земной коре, сравнительно легко выплавляется, но главным образом благодаря тому, что в сплавах с различными другими металлами, а также неметаллами оно обладает чрезвычайно важными свойствами: сплавы железа прочны, тверды, а некоторые из них коррозионно-устойчивы и т. д. Иногда достаточно незначительных примесей другого элемента, чтобы резко изменить свойства сплава. Так, если в железо добавить 0,2% углерода, то его прочность увеличится больше чем в 2 раза по сравнению с чистым железом. Добавка к алюминию меди, магния и марганца делает его прочнее в 3—4 раза. Поэтому в практике и используют преимущественно сплавы.

Все металлы и сплавы, применяемые в настоящее время в технике, можно разделить на две основные группы. К первой из них относят черные металлы — железо и все его сплавы, в которых оно составляет основную часть. Этими сплавами являются чугуны и стали. В технике часто используют так называемые легированные стали. К ним относятся стали, содержащие хром, никель, вольфрам, молибден, ванадий, кобальт, титан и другие металлы. Иногда в легированные стали входят 5—6 различных металлов. Методом легирования получают различные ценные стали, обладающие в одних случаях повышенной прочностью, в других — высокой сопротивляемостью к истиранию, в третьих — коррозионной устойчивостью, т. е. способностью не разрушаться под действием внешней среды.

Ко второй группе относят цветные металлы и их сплавы. Они получили такое название потому, что имеют различную окраску. Например, медь светло-красная, никель, олово, серебро — белые, свинец — голубовато-белый, золото — желтое. Из сплавов в практике нашли большое применение: бронза — сплав меди с оловом и другими

металлами, латунь — сплав меди с цинком, баббит — сплав олова с сурьмой и медью и др.

Это деление на черные и цветные металлы условно. Среди цветных металлов встречаются металлы даже более черные, чем сплавы железа, например некоторые сплавы свинца.

Наряду с черными и цветными металлами выделяют еще группу благородных металлов: серебро, золото, платину, рутений и некоторые другие. Они названы так потому, что практически не окисляются на воздухе даже при повышенной температуре и не разрушаются при действии на них растворов кислот и щелочей.

Наиболее широко применяются в промышленности металлы и сплавы, относящиеся к классу черных металлов. Они сравнительно легко разрушаются под действием воды, воздуха и газов, содержащихся в воздухе, в растворах солей, кислот и щелочей. Поэтому в дальнейшем, говоря о коррозии и защите металлов от нее, мы главным образом будем иметь в виду группу черных металлов.

Познакомимся со строением металлов, в первую очередь — черных металлов.

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Тысячелетия люди считали металл аморфным, не имеющим определенной кристаллической формы, таким же, как, например, воск, стекло и т. д., и только в 1878 г. русский инженер, металлург и ученый Д. К. Чернов установил, что при застывании сталь образует сложную систему кристаллов. Он обнаружил, что все металлы состоят из огромного множества мельчайших кристаллических зернышек, прочно соединенных друг с другом. Такое зернистое кристаллическое строение вещества можно увидеть, применяя специальные микроскопы, получившие название металлографических. Они отличаются от обычных тем, что здесь применяется боковое освещение металла, так как все металлы непрозрачны. В этих микроскопах источник света располагается так, что часть лучей отражается от поверхности металлов и попадает в объектив.

На рисунке 6 представлен один из таких микроскопов. Прежде чем рассматривать в нем образец, поверх-

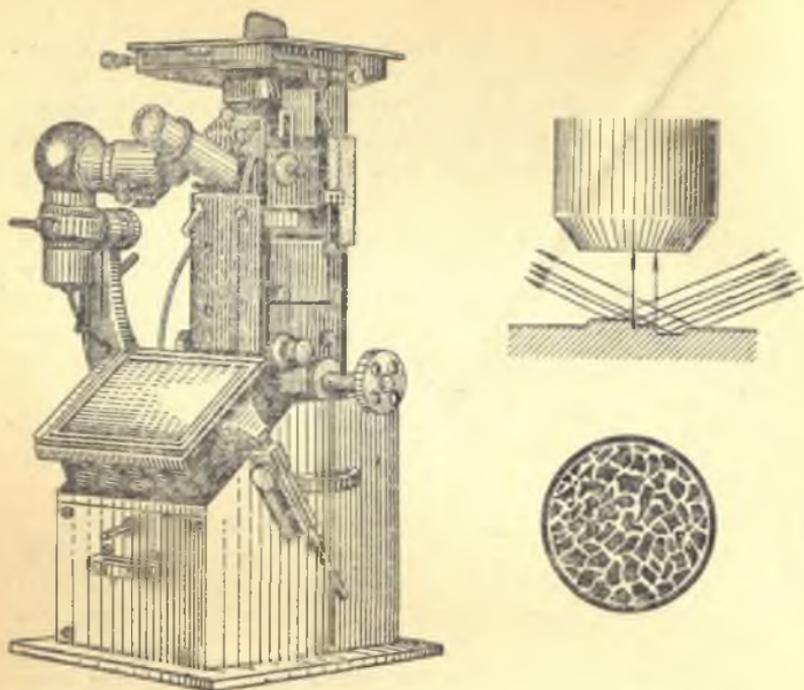


Рис. 6. Металломикроскоп.

Справа сверху — лучи света, отраженные от поверхности шлифа, идут в объектив микроскопа. Справа внизу — поверхность чистого железа, видимая с помощью металломикроскопа.

ность металла тщательно очищают наждачной бумагой, шлифуют и полируют до зеркального блеска. Такой образец называют шлифом. Затем поверхность шлифа подвергают травлению, для чего его смачивают в течение 2—3 мин раствором, чаще всего содержащим азотную кислоту и этиловый спирт. Применяют и другие растворы для травления шлифов. Делают это вот для чего: различные зерна сплава неодинаково растворяются кислотой, вследствие чего на поверхности металла выступают отдельные грани кристаллов, и когда протравленную часть шлифа освещают, то часть зерен отражает падающий на них свет прямо на объектив. Эти места под микроскопом кажутся светлыми. Другие зерна отражают свет в сторону, поэтому кажутся темными. Другой оттенок и даже окраску приобретают под микроскопом места сцепления отдельных кристаллических зерен — так называемые межкристаллитные участки (рис. 7).

Применение металломикроскопа дало возможность установить, какое строение имеют металлы, как расположены в сплаве отдельные зерна, какие неметаллические включения содержат сплавы. На рисунке 8 приведена микрофотография чугуна, где ясно видны отдельные включения графита.

Металломикроскоп в настоящее время является одним из приборов любой лаборатории, где изучают свойства различных металлов и сплавов.

С кристаллами вы уже знакомы. Так, например, изучая поваренную соль, вы знаете, что она состоит из отдельных кристаллов кубической формы. Само слово «кристалл» происходит от греческого слова «кристаллос», означающее лед. Впоследствии этим словом стали называть все твердые тела, имеющие строго определенную геометрическую форму. В природе подавляющее большинство твердых тел находится в кристаллическом состоянии. Железо, как одно из твердых тел, при застывании также образует кристаллы. Кристалл железа имеет кубическую решетку. Однако, рассматривая под микроскопом поверхность металла, мы не увидим этой правильной кубической формы кристаллов. Неправильная форма кристаллов возникает потому, что в расплаве при его затвердевании возникает много мельчайших «зародышей», которые образуют более крупные кристаллы. Эти крупные кристаллы, сталкиваясь, начинают теснить, сдавливать друг друга. Нарушению их формы способствует не только то, что они теснят друг друга, но также неодинаковая температура в различных местах остывания. Таким образом, отдельные кристаллические зерна в застывшем металле имеют различную форму и величину. Они отделены друг от друга прослойкой, которая состоит из различных неметаллических включений. Эти неметаллические включения всегда

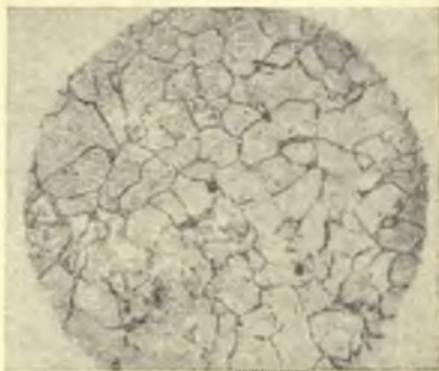
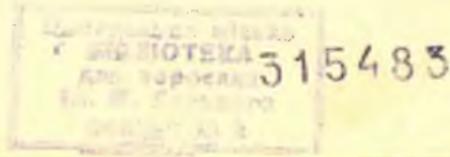


Рис. 7. Шлифованная пластинка под микроскопом (травление стали 2-процентным спиртовым раствором азотной кислоты).



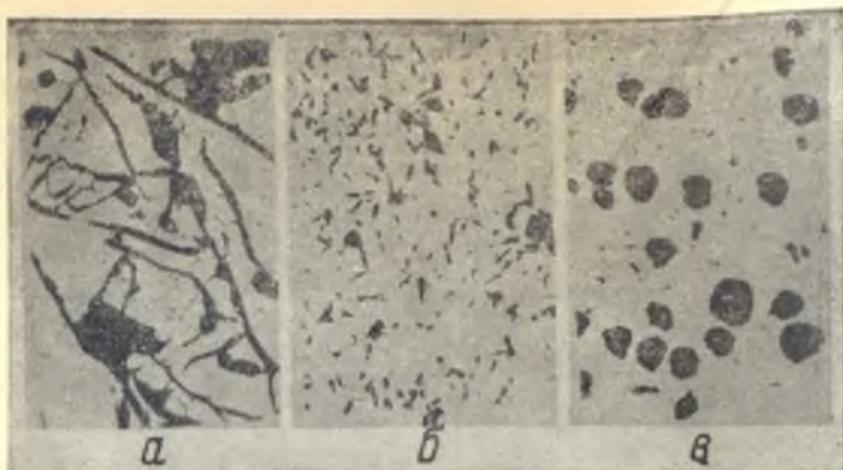


Рис. 8. Графит в чугунае (темные включения):
 а — крупнопластинчатый графит в обычном сером чугунае; б — мелкопластинчатый графит в модифицированном сером чугунае (модификация 0,15%); в — шаровидные графитовые включения в чугунае, модифицированном магнием (X-100).

присутствуют в том или другом количестве в металле. На рисунке 9 представлена схема образования зернистой структуры металла при его застывании.

Вещества, входящие в состав стали, имеют различную температуру плавления, а следовательно, и затвердевания. Например, чистое железо становится твердым уже при температуре 1539 °С, а в соединении с серой или другими элементами температура затвердевания более низкая. Поэтому слой металла, затвердевающий в первую очередь, состоит из наиболее тугоплавких элементов, например железа и углерода. Такие примеси, как сера и фосфор, дают более легкоплавкие сплавы и затвердевают в последнюю очередь. Сера и фосфор — вредные примеси, потому что их присутствие значительно уменьшает прочность сплава, делает его хрупким и мало пригодным для изделий.

При затвердевании сплава наиболее легкоплавкие соединения железа с серой или с фосфором концентрируются в верхней части слитка и застывают в последнюю очередь.

В кристаллах атомы каждого металла распределяются в строго определенном порядке. Они образуют так

называемую пространственную решетку, которую нельзя увидеть ни в один из существующих микроскопов. Однако с помощью рентгеновских установок и других современных приборов можно изучить расположение атомов в кристаллической решетке.

Среди металлов чаще всего встречаются три типа решеток. К первым из них относятся кубические объемно-центрированные. Они характерны тем, что атомы в них находятся в вершинах и центре куба, например у лития, хрома, ванадия и других металлов (рис. 10, а).

Ко второму типу относят решетку кубическую гранецентрированную (рис. 10, б), атомы в которой расположены в вершинах куба и на его гранях, например, у алюминия, меди, свинца, никеля, золота, серебра.

Третий тип — это гексагональные, или шестиугольные (рис. 10, в). Они встречаются у магния, цинка, кадмия и бериллия.

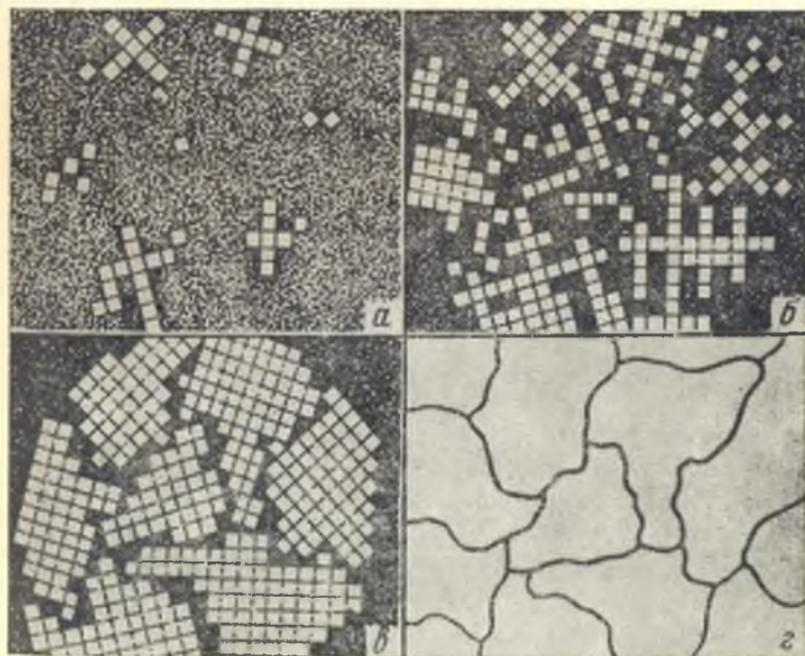


Рис. 9. Схема роста кристаллов в застывающем расплаве: а — образуются зародыши; б — растут кристаллы; в — кристаллы начинают теснить друг друга; г — отдельные зерна срацаиваются.

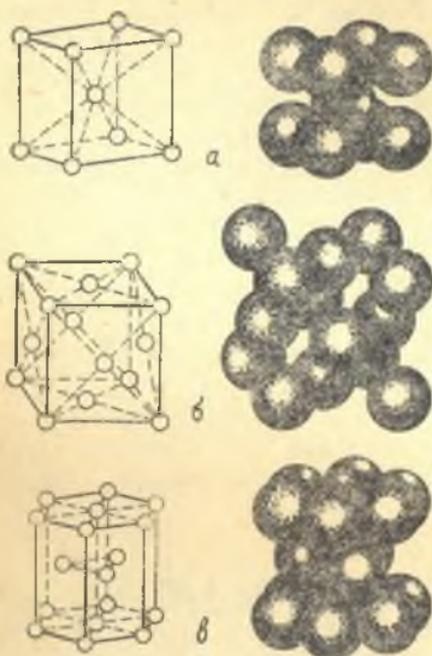


Рис. 10. Типы кристаллических решеток металла:

а — кубическая объемно-центрированная; б — кубическая гранецентрированная; в — гексагональная (плотная упаковка).

Как видно из схемы, приведенной на рисунке 10, наиболее плотные упаковки атомов имеют гранецентрированные и гексагональные решетки. Интересно отметить, что некоторые металлы, в частности железо, цинк и никель, могут существовать в нескольких кристаллических формах, переходя из одной в другую. Этот переход совершается при различных температурах. Такое явление, когда одно и то же вещество может находиться в различных кристаллических формах, называется аллотропией, а различные формы вещества аллотропными. Название «аллотропия» происходит от грече-

ских слов «аллос» — другой, «тропос» — свойство. Углерод встречается в природе в виде графита и алмаза, причем, как вы помните, графит является мягким веществом, оставляющим след на бумаге, в то время как алмаз — один из наиболее твердых природных веществ. Температуры плавления алмаза и графита различны.

Известны аллотропные видоизменения серы (ромбическая и призматическая). Ромбическая сера образуется при температуре ниже 96°C , выше этой температуры она переходит в призматическую. В зависимости от изменения кристаллического строения изменяются и свойства вещества.

Такие же аллотропные изменения наблюдают и у железа. Оно имеет решетку центрированного куба до температуры 910°C , а в интервале температур $910\text{—}1390^{\circ}\text{C}$ совершается переход в гранецентрированную.

Аллотропные превращения металла легко наблюдать на примере олова. Обычное серебристо-белое олово имеет сложную кристаллическую решетку, которая устойчива при температуре выше 18°C , при более низкой температуре атомы олова в кристаллах начинают перестраиваться. Упаковка их (атомов) становится менее прочной, олово теряет блеск, ковкость и превращается в хрупкое серое олово, имеющее другую кристаллическую решетку.

Это явление было давно замечено и получило название «оловянной чумы», так как оловянные изделия — тарелка из олова, кубки, органы в церкви — иногда вдруг начинали разрушаться. Оловянная чума была большим бедствием. Как бороться с ней, не знали, потому что не знали причин ее происхождения. Сейчас нам ясно, что если нагреть изделие из олова, «заболевшее» оловянной чумой, то кристаллы серого олова будут перестраиваться в кристаллы белого олова и оно вновь приобретает ковкость и белый цвет.

На схемах кристаллов (рис. 10) условно в кристаллической решетке проведены линии, соединяющие один атом металла с другим. В действительности никаких линий, соединяющих атомы, в узлах решетки нет. Они уложены плотно, соприкасаясь друг с другом. В узлах решетки находятся положительно заряженные ионы, окруженные электронами.

В металлах имеются силы электростатического притяжения, которые обуславливаются внутренним строением металлов. Атомы металла легко отдают валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы, между которыми непрерывно движутся электроны, образуя электронный газ. Между ионами металлов и свободными электронами возникает взаимодействие — связь, которую называют металлической связью. Ионы металла, сталкиваясь с электронами, на некоторое время превращаются в нейтральные атомы. Следовательно, в металлах имеются положительно заряженные ионы, электроны и нейтральные атомы (рис. 11). Ионы атомов металлов в кристаллической решетке, окруженные подвижными электронами, получили название ион-атомов в отличие от обычных ионов. То, что мы говорили о кристаллической решетке металлов, относится к чистым металлам, но мы знаем, что в практике применяют преимущественно сплавы.



Рис. 11. Схема строения металла. В узлах решетки положительно заряженные ионы. В промежутках находятся свободные электроны.

Имеют ли сплавы кристаллическую решетку и как она построена? Разберем сначала, как получают сплавы. Их получают путем сплавления одних металлов с другими или металлов с неметаллами. Многие расплавленные металлы хорошо растворяются один в другом и дают твердый раствор. Медь хорошо растворяется в никеле, свинец — в сурьме и т. д. От чего же зависят свойства сплавов? Их свойства зависят не только от того, какие химические элементы входят в состав сплава, но и от структуры сплава. Изучение сплавов показало, что составные части сплава могут образовать либо механическую смесь, когда при затвердевании сплава отдельные, составляющие его вещества образуют кристаллы, равномерно распределяющиеся в толще всего металла, либо химические соединения, т. е. когда один из металлов образует новое вещество с новыми химическими и физическими свойствами.

Что такое механическая смесь, вы знаете. Такую смесь можно получить из порошка железа и серы, причем эти вещества легко отделяются друг от друга. Механические смеси встречаются и среди сплавов. Например, свинец и сурьма — это механическая смесь. Рассматривая такие сплавы в микроскоп, можно различить отдельные мельчайшие кристаллики свинца и сурьмы (рис. 12). Механическую смесь дает также алюминий с кремнием и висмут с кадмием. В твердых растворах металлы могут растворяться один в другом. При этом атомы одного металла равномерно распределяются в другом.

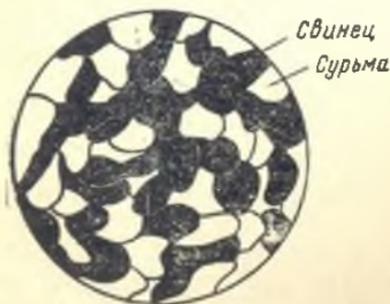


Рис. 12. Сплав свинца и сурьмы (схема структуры).

При застывании атомы растворенного металла остаются рассеянными в другом металле, образуя твердый раствор. К таким растворам относят железо и углерод, железо и никель, железо и хром и др.

Как же здесь построена кристаллическая решетка? Исследованиями многих ученых доказано, что твердые растворы могут быть построены по-разному. В том случае, когда твердый раствор содержит металлы, атомы которых имеют приблизительно одинаковые размеры, атомы растворенного металла не занимают каких-либо особых положений. Они замещают атомы растворителя в любом месте кристаллической решетки. Такие сплавы называют твердыми растворами замещения (рис. 13, а), к ним относят сплавы железа с хромом, железа с никелем, железа с марганцем, сплава меди с никелем и кобальтом.

Однако могут быть такие твердые растворы, когда атомы растворителя по своим размерам отличаются от атомов растворенного вещества. В этом случае атомы растворяющегося элемента внедряются в промежутки кристаллической решетки между атомами растворителя. Такого рода твердые растворы называют растворами внедрения (рис. 13, б). Чаще всего растворы внедрения образуются при сплавлении металлов с неметаллами.

Иногда при сплавлении отдельные частицы сплава могут соединиться с другими, образуя новое химическое вещество. Так, например, вольфрам соединяется с углеродом и получается карбид вольфрама. Кристаллы химических соединений существуют в структуре сплава самостоятельно как составная часть механической смеси или твердого раствора. Они обычно отличаются большой твердостью и хрупкостью. Особенно хрупки карбиды вольфрама, хрома, титана и др.

При нагревании металлов, так же как и всех твердых кристаллических веществ, ионы, закрепленные в узлах кристаллической решетки, начинают колебаться все сильнее, и до тех пор, пока решетка сохраняется, кристалл

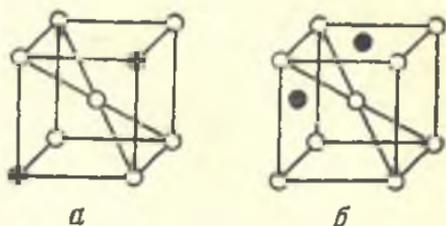


Рис. 13. Структура твердых растворов:

а — раствор замещения; б — раствор внедрения.

остается твердым телом. Когда колебания понов усиливаются настолько, что решетка разрушается, появляются первые следы жидкости — металл начинает плавиться. Поэтому все кристаллические вещества, в том числе и металлы, имеют совершенно определенную температуру плавления. Эта температура обуславливается прочностью связи атомов в кристаллической решетке. Наиболее легкоплавкий металл — ртуть, она плавится при температуре — $38,87^{\circ}\text{C}$. Наиболее высокоплавким металлом является вольфрам, температура плавления которого 3380°C .

Металлы обладают высокой теплопроводностью. Большинство же неметаллических веществ, например вода, стекло, воздух, дерево, кирпич, малотеплопроводны.

Как известно, наибольшей электропроводностью обладают серебро и медь. За ними следуют золото, хром, алюминий, марганец, вольфрам. Железо сравнительно плохо проводит электрический ток. Наименьшая электропроводность у титана. Она в 300 раз меньше, чем, например, у серебра. Наилучшие проводники электрического тока обладают и наибольшей теплопроводностью.

Следовательно, такие свойства металлов, как теплопроводность и электропроводность, связаны с их кристаллической решеткой. Как мы увидим в дальнейшем, и коррозионная стойкость металла, т. е. та или иная устойчивость к разрушающему воздействию внешней среды, также обуславливается его кристаллическим строением.

Скорость разрушения металла различна. Многие металлические предметы, которые мы повседневно применяем, не подвергаются видимой коррозии, в то время как брошенный в траву и забытый там хотя бы на одну ночь нож, к нашему огорчению, покрывается некрасивыми бурыми пятнами ржавчины; окрашенные трубы парового отопления, находясь в комнате, не имеют следов видимых коррозионных разрушений, в то время как эти же трубы, если их зарыть в почву, через некоторое время настолько разрушаются ржавчиной, что становятся непригодными к употреблению. Следовательно, коррозия металла зависит от условий, в которых он находится.

Мы установили, что все металлы стремятся перейти в свое естественное состояние, т. е. в котором они находятся в природе. И действительно, даже в условиях сухого воздуха при комнатной температуре блестящая поверхность металла тускнеет и становится матовой. При

тщательном осмотре поверхности металла можно обнаружить, что она покрыта тончайшей пленкой оксидов — продуктов химического взаимодействия металлов и кислорода воздуха.

С повышением температуры скорость коррозии увеличивается. Кислород воздуха прежде всего взаимодействует с поверхностными атомами металлического изделия, образуя пленку оксидов. Эта пленка может быть той или иной прочности, в случае образования прочной пленки она препятствует дальнейшему коррозионному процессу. Особенно прочные пленки получаются на поверхности алюминия и цинка. Такого рода пленки получили название защитных. Таким образом, коррозия не только разрушает металл, но и защищает его.

Несколько иного характера пленки, появляющиеся на железе. При высоких температурах на его поверхности образуются довольно прочные пленки. При нагревании слитков железа или стали до температуры 1200—1300 °С могут получаться пленки толщиной в несколько миллиметров, а иногда при нагревании больших слитков толщина слоя оксида достигает 1 см. Пленки, образующиеся на железе при его нагревании, получили название окалина. Окалина обладает большой твердостью и хрупкостью. Она разными способами удаляется с поверхности металла.

На металл оказывают влияние не только кислород воздуха, но и газы и пары воды, находящиеся в атмосфере. Например, сернистый газ, вступая во взаимодействие с поверхностью металла, разрушает его. Углекислый газ, наоборот, вступая в соединение с поверхностными атомами металла, образует тонкую прочную пленку, предохраняющую его от дальнейшего разрушения.

В зависимости от химической природы металла, строения его кристаллической решетки скорость образования оксидных пленок может быть различной. Возьмем, например, натрий, который легко режется ножом и имеет температуру плавления 97,7 °С. Разрезав его, мы обнаружим блестящую поверхность, которая будет буквально на глазах тускнеть. Через 1—2 суток на поверхности разреза образуется пленка, состоящая из оксидов натрия, а также из карбоната натрия — продуктов соединения натрия и воды, находящейся в воздухе, с оксидом углерода (IV). Эта пленка не предохраняет поверхность

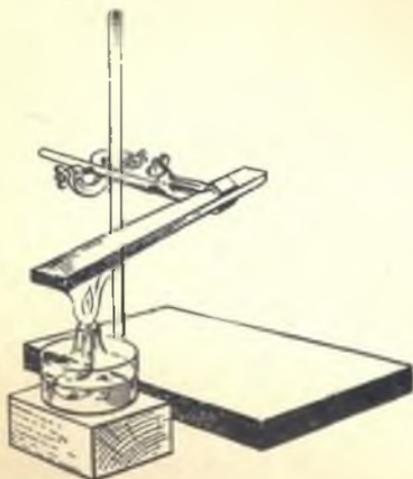


Рис. 14. Образование цветов побежалости.

натрия от воздействия на него среды. И если оставить натрий на воздухе, то через некоторое время он превратится в подобного рода химические соединения — металлический натрий быстро разрушится. Поэтому его хранят под слоем керосина.

Таким образом, оксидные пленки различны: одни из них образуют на поверхности металла прочную защиту, другие же рыхлые, непрочные и не защищают его поверхность от дальнейшего разрушения. Поэтому естествен-

но, что ученые задались целью изучить образующиеся пленки. В результате различных методов, которые применялись для изучения, было установлено, что все пленки по толщине можно разделить на три группы: на невидимые, которые можно обнаружить только специальными методами, толщина их не более 40 \AA (ангстрем); пленки, дающие цвета побежалости, толщиной от 400 до 5000 \AA и, наконец, видимые пленки, толщина которых более 5000 \AA . Невидимые пленки трудно обнаружить. Ученый Тронстад разработал очень интересный метод, который позволил распознавать и даже измерять чрезвычайно тонкие пленки. Этот метод по своей идее прост: он состоит в исследовании изменений, которые претерпевает луч падающего света на поверхность металла, имеющего пленку.

Для иллюстрации метода сделаем следующий опыт. Поверхность металлической пластинки тщательно очистим тонкой наждачной бумагой и, взяв такую пластинку деревянной держалкой, будем нагревать ее с одного конца на газовой или спиртовой горелке до температуры $250\text{--}300^\circ\text{C}$ (рис. 14). Постепенно на поверхности металла появятся так называемые цвета побежалости, т. е. поверхность пластинки окажется окрашенной во все цвета

радуги. Появление такого рода окраски объясняется возникновением на металле пленок различной толщины.

Почему же наличие тонких пленок приводит к такой причудливой окраске металлической поверхности? Чем объяснить появление цветов побежалости?

Исследование показало, что цвета побежалости представляют оптическое явление, не связанное с окраской поверхности металла. Чтобы понять это, рассмотрим рисунок 15. На этом рисунке схематически изображена поверхность металла с образовавшейся на ней пленкой оксидов (А—В). Свет, падающий на металл, частично отражается от поверхности пленки, а частично проходит через пленку и отражается от поверхности металла. Вам известно, что лучи видимого света представляют собой волны той или иной длины. При определенном соотношении между толщиной пленки и длиной волны падающего луча оба отраженных луча от пленки и металла, сложившись, могут погасить друг друга, в результате чего часть лучей определенного цвета в отраженном луче будет сильно ослаблена, поэтому пленка покажется нам окрашенной в один из дополнительных цветов. Когда толщина пленки достигнет определенной величины, цвета побежалости исчезают: пленка становится малопрозрачной и полностью поглощает лучи света.

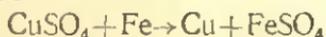
Было замечено, что цвета побежалости зависят не только от толщины пленки, но и от металла, на котором она образовалась.

Была составлена специальная таблица, которая дает возможность по цветам побежалости приблизительно определять и толщину пленок. Очень тонкие пленки не дают цветов побежалости, и поэтому они долгое время не поддавались изучению. В настоящее время разработаны методы, позволяющие изучать и эти чрезвычайно тонкие пленки.



Рис. 15. Метод определения толщины оксидных пленок.

Как влияют пленки на защитные свойства металлов, можно обнаружить простым методом. Возьмем железную пластинку, путем нагревания получим на ней цвета побежалости: серо-зеленый, серый и желтый. Будем на каждую зону, окрашенную в один цвет, наносить каплю разбавленного раствора медного купороса. Нанесем сначала каплю на поверхность металла, где нет цветов побежалости, т. е. не образовалось видимых пленок оксидов. Под каплей на металле сейчас же обнаружим покраснение, указывающее на образование меди на этом участке. Эта реакция вам известна. Так, если опустить в раствор медного купороса железный гвоздь (пластинку), то уже через несколько минут поверхность металла покроется красноватым налетом меди. Здесь происходит реакция, которую можно записать уравнением:



То же самое получается и при нанесении капли медного купороса на поверхность железной пластинки. Капля тотчас же вызывает появление пятна на поверхности незащищенного металла. При нанесении капли на пластинку с цветами побежалости, т. е. защищенной оксидной пленкой, появление пятна обнаруживается несколько медленнее на желтой части пластинки, и она долго не появляется на серо-зеленой. Это указывает на то, что пленки обладают различными защитными свойствами в зависимости от их толщины.

В зависимости от условий опыта и металла оксидные пленки на нем могут быть получены различной толщины. В таблице 1 приведены толщины различных оксидных пленок.

Рост защитных пленок, а следовательно, их толщина быстро увеличиваются по мере повышения температуры. Так, уже при температуре 400 °С на железе или обычной стали появляются видимые пленки оксидов толщиной 720 Å. При температуре до 600 °С поверхность покрывается довольно толстым слоем окалины. Такого рода пленка обладает еще некоторыми защитными свойствами. Повышение температуры выше 600 °С приводит к дальнейшему росту пленки и ослаблению ее защитных свойств.

Окалина, образующаяся на железе, имеет сложное строение. Она состоит из слоев различных оксидов железа, начиная от оксида железа (II) и кончая оксидом желе-

Толщина оксидных пленок на некоторых металлах

Металл	Условия получения		Толщина пленок, А
Железо	Несколько дней в сухом воздухе при комнатной температуре		15—25
Железо	После 60 мин выдержки в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре		
Железо	При нагревании при 400 °С		30—40
	время нагревания в мин	Цвет пленки	
	1	Желтый	460
	1,5	Оранжевый	520
	2	Красный	580
	3	Синий	720
Цинк	500 ч в сухом воздухе при комнатной температуре		5—6
Алюминий	Несколько дней в сухом воздухе при комнатной температуре		100
Алюминий	При нагревании на воздухе при температуре 600 °С		2000

за (III). На рисунке 16 дана схема строения окалины на железе. Из всех оксидных слоев наибольшими защитными свойствами обладает непосредственно прилегающий к железу оксид железа (II); другие слои, состоящие из оксидов железа, не обладают этими свойствами, так как они пористы, содержат множество трещин и не препятствуют проникновению кислорода и влаги воздуха к металлу.

Таким образом, при соприкосновении поверхности металла с атмосферой, в которой содержится кислород, даже в случае полного отсутствия влаги в атмосфере на поверхности металла возникают пленки, появление которых и есть один из видов коррозии. Эти пленки у разных металлов и условия их образования неодинаковы.

Всегда ли пленки защищают металл?

Из повседневной жизни мы знаем, что большинство металлических изделий (фермы, мосты, станки, сельско-

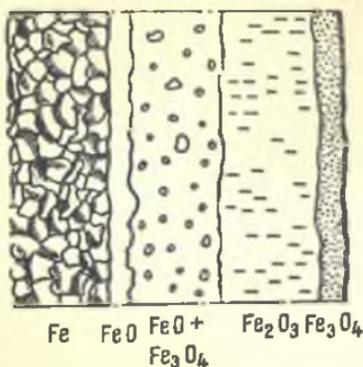


Рис. 16. Строение окалины на железе.

хозяйственные орудия), а также некоторые предметы домашнего обихода (швейные машины, телефонный аппарат, перочинный нож, ножницы, дверные ручки и т. д.) служат на воздухе, т. е. не соприкасаются с растворами электролитов. Наблюдения показывают, что поверхность металлических изделий, даже не защищенная покрытием, в атмосферных условиях может долгое время не изменяться.

Почему это происходит? Это происходит потому, что на поверхности создается пленка из оксидов, придающая, как говорят, пассивность металлам. Особенно хорошо пленки защищают металлы, которые легко окисляются кислородом воздуха. К ним, в частности, относится алюминий. Почему же алюминий, имеющий большое сродство к кислороду, не корродирует? Дело в том, что оксидная пленка из алюминия, в отличие от оксидных пленок на других металлах, сплошная и непроницаемая. Пленку нельзя увидеть простым глазом, так как ее толщина составляет всего $0,00001$ см. Масса ее с площади в 1 м² не более $0,02$ г. Эта пленка как бы одевает поверхность металла непроницаемой одеждой, защищает его от внешней среды. А что будет, если с алюминия снять эту одежду? Проведем такой простой опыт. Натрем поверхность алюминия ртутью или раствором соли ртути. Ртуть растворяет оксидную пленку и, следовательно, будет препятствовать ее образованию. При этом алюминий будет быстро окисляться (корродировать). На его поверхности появятся игольчатые кристаллы оксидов, как показано на рисунке 17. Алюминий, лишенный защитного слоя, энергично реагирует с водой.

А можно ли искусственно получить прочную коррозионно-устойчивую пленку? Возьмем для этой цели две стальные пластинки или два обычных гвоздя. Тщательно очистим их наждачной бумагой, сполоснем холодной водой. Один из образцов (пластинку или гвоздь) осторожно поместим в концентрированную азотную кислоту на

1—2 мин. Этого достаточно для образования на поверхности образца защитной (пассивной) пленки. Затем образец промывается для удаления остатков азотной кислоты. Опустим за­пас­сивированный и неза­пас­сивированный образцы в разбавленный (10—20%) раствор серной кислоты (рис. 18). Неза­пас­сивированный образец будет растворяться, что можно обнаружить по выделению пузырьков газа на его поверхности, в то время как за­пас­сивированный не будет растворяться. Образовавшуюся защитную пленку на железе (образце) можно легко снять. Для этого достаточно к поверхности образца прикоснуться медной проволокой. Пленка «сползет», образуя на нижнем конце маленькую каплю. Если после этого опустить образец снова в слабый раствор серной кислоты, он будет растворяться, как неза­пас­сивированный.

Образование прочных оксидных пленок, которые удерживаются на поверхности металла и создают защитный слой, представляет пример «полезной коррозии», т. е. коррозии, которая задерживает дальнейшее разрушение.

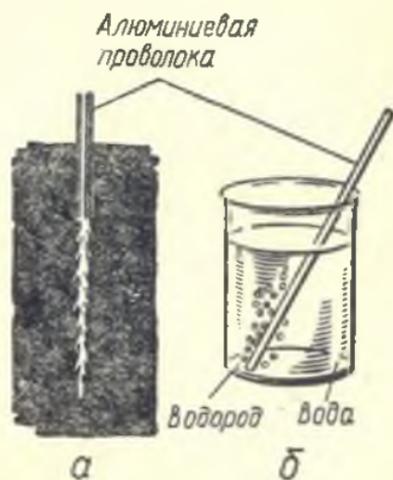


Рис. 17. Коррозия алюминия.

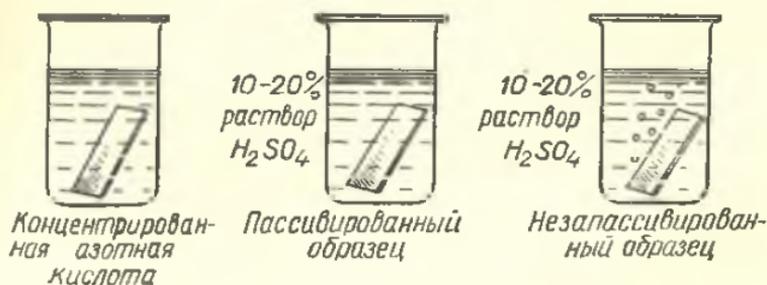


Рис. 18. Пассивация железа азотной кислотой.

К такому виду защиты относят и азотирование стали. Азотирование стали в промышленных условиях проводят в атмосфере аммиака при температуре свыше $500-650^{\circ}\text{C}$. При этих условиях аммиак распадается на атомы водорода и азота. Атомы азота в момент своего образования очень активны и, взаимодействуя с атомами железа, образуют нитриды железа. Прочная пленка нитридов железа, покрывающая поверхность, защищает металл от вредного влияния кислорода, а также паров воды, находящихся в воздухе. Нужно сказать, что образующиеся нитриды металла не только защищают металл от дальнейшего разрушения, но и придают поверхностному слою металла повышенную твердость и прочность на истирание.

Очень часто в практике прибегают к образованию на поверхности металла пленок, получающихся в результате взаимодействия железа с углеродом. Это явление носит название науглероживания или цементации.

При цементации стальные изделия помещают в атмосферу оксида углерода (II) при высокой температуре. При этом углерод соединяется с железом и получают так называемые карбиды железа, прочно покрывающие поверхность металла. Здесь мы опять встречаемся с полезной коррозией, которая защищает металл от дальнейшего разрушения.

Основные положения пленочной теории пассивного состояния металлов были высказаны английским ученым М. Фарадеем в 1836 г. Согласно взглядам М. Фарадея, пассивное состояние, т. е. такое состояние, когда металл не разрушается под влиянием внешней среды, объясняется тем, что поверхность металла покрывается слоем оксида металла и кислорода, предупреждающим дальнейшее его разрушение. Однако многие ученые возражали против теории пассивности металлов, потому что оксидные пленки были невидимы и существование их было сомнительно. Только за последнее время при помощи тонких оптических методов было установлено наличие таких невидимых пленок на поверхности железа в пассивном состоянии. Толщина этих пленок достигала $40-100 \text{ \AA}$. Условия возникновения тонких пленок, делающих металл пассивным, были изучены английским ученым Ю. Р. Эвансом и советским ученым В. А. Кистяковским. Пассивность металла, по утверждению Кистяковского, вызывается образованием на поверхности металла тонкой, бесцветной, стекловидной и

неэлектропроводной пленки оксида, которая надежно защищает металл от воздействия внешней среды. В. А. Кистяковский показал, что пассивной пленкой на поверхности металла является не всякая, которая появляется в результате взаимодействия металла с кислородом, а только такая, которая появляется на поверхности, подвергшейся особой обработке, например полировке.

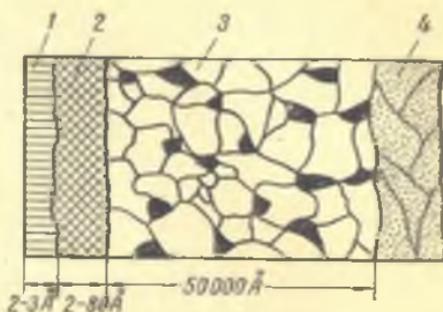


Рис. 19. Строение металла с шлифованной поверхностью.

Почему защитные пленки возникают только на поверхности, тщательно отшлифованной и отполированной, в то время как металл, грубо обработанный, не образует такого рода пассивной пленки? Оказалось, что при его обработке (шлифовке и полировке) кристаллы поверхностного слоя разрушаются, сжимаются и на поверхности образуется тонкий аморфный слой, т. е. слой с разрушенными кристаллами (рис. 19). Этот слой однороден и, более активно взаимодействуя с кислородом, образует стекловидную защитную пленку. В зависимости от условий возникновения строение и толщина пленки могут быть различными. Пленка может быть пористой. Через эти поры к металлу проникают вещества, которые вызывают дальнейшую его коррозию. Тогда пленка уже не играет защитной роли, а, наоборот, способствует развитию коррозии. Присутствие таких пленок на металле В. А. Кистяковский назвал активным состоянием поверхности металла в отличие от пассивного состояния, когда пленка предохраняет металл от разрушения. В зависимости от условий возможен самопроизвольный переход от одного состояния поверхности металла к другому. Явление пассивности заключается в замедлении выхода ионов металла в среду (анодный процесс), т. е. в растворении металла вследствие изменений свойств поверхности металлов, в результате образования фазовых или адсорбционно-фазовых пленок оксидов или других соединений.

В настоящее время существуют различные взгляды на механизм пассивации металлов, однако все они в конечном

счете сводятся к образованию защитной пленки (А. М. Сухотин, Я. М. Колотыркин, А. Н. Фрумкин и др.). Вопрос о том, как образуются эти защитные (пассивирующие) пленки, остается окончательно не решенным. В зависимости от условий образования пленок их можно разделить на группы:

1. Пленки не имеют пор, трещин и полностью изолируют металл на поверхности стальных и железных изделий, тщательно отполированных и отшлифованных, а также таких хорошо окисляющихся металлов, как алюминий и цинк.

2. Пассивной может быть пленка, имеющая поры. Торможение процесса коррозии в этом случае может происходить за счет сопротивления, которое оказывают поры протеканию электронов с анодных участков на катодные.

3. Наконец, могут образоваться толстые пленки, рыхлые, с трещинами, свободно пропускающими кислород воздуха к поверхности металла, а также другие газы и пары воды. Такие пленки не защищают металл от коррозии, а, наоборот, усиливают ее. Примером такой пленки может служить ржавчина.

Следовательно, не всякая пленка может защищать поверхность металла. Наряду с пленочной теорией пассивности металла имеется еще так называемая адсорбционная теория пассивности. Сущность адсорбционной теории пассивности сводится к тому, что пленки создают не на всех участках металла, а только на катодах или анодах и тем самым разрушают работу микрогальванических элементов на поверхности, делая ее пассивной.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИИ

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Мы рассмотрели образование на поверхности металла различных оксидных пленок. Это один из примеров коррозии, а сами же пленки — продукты коррозии. Однако характер и химический состав этих пленок различны в зависимости от среды и состояния поверхности металла. В атмосфере, не содержащей пара, оксидные пленки по химическому составу будут различными соединениями металла с кислородом. Во влажной атмосфере состав и строение пленки совершенно другие. В растворах кислот,

щелочей и солей коррозионное разрушение металлов, как и продукты коррозии, будут иные.

Различие коррозии в присутствии кислорода или других газов и растворов кислот заключается не только в скорости коррозии в составе ее продуктов, но и в механизме самого протекания коррозионного процесса. Различают два типа коррозии: химическая коррозия и электрохимическая.

Химической коррозией называется такой тип коррозии, когда металл взаимодействует со средой, не проводящей электрического тока. Протекающие при этом окислительно-восстановительные реакции осуществляют путем непосредственного перехода электронов с атома металла на частицу (молекулу, атом) — окислитель, входящую в состав среды. При коррозии по химическому механизму окисление металла и восстановление окислительного компонента среды происходит в одном акте.

Примером химической коррозии может служить взаимодействие металла с кислородом (особенно при высоких температурах), галогенами, сероводородом, сернистым газом и др. Многие ответственные детали инженерных конструкций сильно разрушаются в результате такой коррозии (газовые турбины, сопла ракетных двигателей, арматура печей и т. д.). Быстрое окисление на воздухе, например, металлического натрия или кальция — пример химической коррозии.

По химическому механизму протекает и коррозия металлов в жидкостях, не проводящих электрического тока, но способных химически взаимодействовать с металлом. Так, например, металлы могут разрушаться в полностью обезвоженной нефти и продуктах ее переработки, если в среде находятся соединения, химически взаимодействующие с данным металлом: сероводород, серосодержащие продукты и т. д. Однако в естественных условиях коррозия преимущественно протекает по электрохимическому механизму. Поэтому мы более подробно остановимся на рассмотрении этого типа коррозии.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Большинство изделий из металла в той или иной мере соприкасаются с электролитами, т. е. водными растворами солей, кислот и щелочей, обладающими свойством прово-

дить электрический ток. Соприкосновение металлов с электролитами происходит не только при непосредственном погружении металла в раствор электролитов, но и при его хранении в атмосферных условиях. На поверхности любого металла, находящегося в атмосфере, образуется тонкая пленка воды.

По данным многих исследователей, пленка из воды возникает даже в сухой атмосфере.

Толщина такой пленки на поверхности металла равна нескольким слоям молекул (от одного до нескольких сотен молекулярных слоев). Зная размер молекул, легко можно представить, что толщина водного слоя в несколько сотен молекул не может быть обнаружена не только невооруженным глазом, но и при помощи микроскопа. Только в очень влажных условиях на поверхности металла может появиться водный слой, заметный невооруженным глазом. В пленке воды растворяются газы, находящиеся в атмосфере, и таким образом создаются условия соприкосновения металла с электролитами.

Так, например, при растворении в водном слое оксидов серы на поверхности изделия могут образоваться серная и сернистая кислоты, а при растворении оксидов азота — азотная и азотистые кислоты. Особенно много различных газов содержится в атмосфере больших городов и промышленных центров.

Многие металлические изделия находятся непосредственно в соприкосновении с электролитами: металлические устои мостов, корпуса речного и морского транспорта находятся в речной, озерной, морской воде, богатой различными солями; химическая аппаратура, в которой изготовляют различного рода растворы солей, кислот и щелочей; большие сосуды, в которых хранят различные электролиты. В этом случае коррозия значительно отличается как по характеру протекания, по скорости, так и по продуктам коррозии от коррозии химической.

Чтобы понять сущность электрохимической коррозии, т. е. коррозии в растворах электролитов, рассмотрим работу гальванического элемента. Если в раствор соляной кислоты погрузить цинковую и медную пластинки и замкнуть их через гальванометр, то в цепи обнаружится электрический ток. Гальванический элемент, как говорят, будет «работать». В процессе работы такого элемента с цинковой пластинки в раствор переходят ионы цинка, и

она растворяется, заряжаясь при этом отрицательно, а пластинка меди останется неизменной; на ней нейтрализуются (разряжаются) катионы (в данном случае ионы водорода, рис. 20). Процесс ионизации металла называется анодным процессом, связанным с растворением металла. Процесс разряда ионов называется катодным процессом.

Электрохимическая коррозия, по существу, напоминает работу гальванических элементов, ибо любой технический металл не однороден и содержит в своем составе те или иные включения. При этом обычно участки металла являются анодными, а включения — катодными. Анодные участки растворяются, а на катодных выделяется водород. Так, например, при погружении железной или стальной пластинки в соляную кислоту различные включения по отношению к металлу окажутся катодными участками, в то время как сам металл представляет анодные участки.

К анодным участкам будут двигаться ионы хлора, образуя здесь хлорид железа (II), а к катодным — ионы водорода. На катодных участках происходит разрядка ионов водорода и образование из атомов водорода молекул. Молекулярный водород в виде пузырьков газа выделяется из раствора (рис. 21). Если к катодным участкам не будет подводиться в достаточном количестве кислород, то в результате адсорбции поверхность металла постепенно насыщается водородом и процесс растворения металла (коррозия) будет замедляться или совсем прекратится. Таким образом, коррозионное разрушение металла в растворах электролитов можно рассматривать как результат работы колоссального количества микроскопических гальванических элементов, в которых катодами служат посторонние примеси, находящиеся в металле, а анодами сам металл. Следует отметить, что коррозионное разрушение металлов вызывается не только наличием включений (примесей),

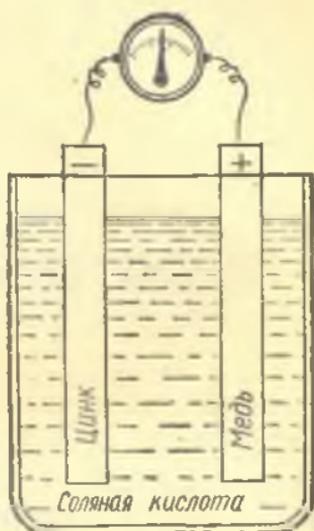


Рис. 20. Схема гальванического элемента.



Рис. 21. Схема растворения железа (электрохимический процесс).

создающих электрохимически неоднородную поверхность, но также неодинаковым строением металла, различием состава раствора у отдельных участков его поверхности и т. д.

Электрохимическая коррозия наблюдается и в том случае, когда имеется контакт различных металлов. Так, если при изготовлении из листового железа какого-либо большого сосуда используют медные или латунные заклепки, то в этом случае они играют роль катода, а железный лист станет анодом и, следовательно, будет разрушаться.

В наличии электрохимического механизма растворения металла в электролитах легко убедиться на следующем опыте. Возьмем химически чистый цинк, который можно получить путем перегонки цинка (цинк испаряется при сравнительно низкой температуре 90°C). Полученный таким образом цинк почти однороден, т. е. без всяких посторонних примесей. Бросим кусочек такого цинка в пробирку с соляной кислотой. Цинк не будет взаимодействовать с нею, что мы обнаружим по отсутствию выделения водорода. Однако достаточно прикоснуться к цинку медной проволокой, как он тотчас же начнет быстро растворяться; при этом водород будет выделяться на медной проволоке. Здесь цинк будет служить анодом, а медная проволока катодом.

Можно опыт поставить иначе. К раствору соляной кислоты, в которой находится чистый цинк (цинк без примесей), достаточно прилить несколько капель раствора

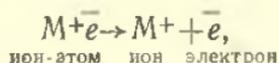
медного купороса, как тотчас же начнется растворение цинка. При взаимодействии цинка с раствором медного купороса происходит реакция, которую можно записать уравнением:



В результате этой реакции на поверхности цинка осаждается медь. Она служит катодными участками возникшей системы микроэлементов, и цинк будет быстро растворяться, а водород выделяться на участках, покрытых медью.

Если к ионам металла присоединяются электроны, то получаются электронейтральные атомы; если же ионы атомов отдают электроны, то они превратятся в свободные ионы.

Схематически последнее превращение можно изобразить схемой:



где \bar{e} обозначены электроны, $\text{M}^+ \bar{e}$ — ион-атомы. Такое обозначение принято условно, чтобы показать полусвободное соединение ионов металла с электронами. Ион-атомы, потерявшие электроны, превращаются в ионы металла M^+ . Ион-атомы, расположенные на поверхности металла, в отличие от находящихся в глубине, испытывают только одностороннее воздействие со стороны других ион-атомов и электронов металла. Вследствие этого поверхностные ион-атомы обладают другими свойствами, чем ион-атомы, расположенные в толще металла.

Раствор электролитов состоит из ионов растворенного вещества молекул растворителя. Молекулы растворителя — воды — полярны, т. е. положительно заряженные ионы водорода и отрицательно заряженные ионы кислорода расположены так, что один конец молекулы воды заряжен более положительно, а другой — более отрицательно. Такие молекулы называются диполями.

Поверхностные ион-атомы металла под воздействием полярных молекул воды переходят в раствор в виде гидратированных (окруженных молекулами воды) по-

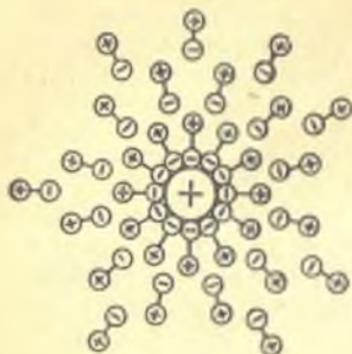


Рис. 22. Схема гидратированного катиона.

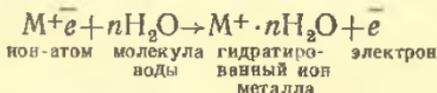
положительно заряженных ионов¹ (рис. 22). Электроны же не гидратируются и поэтому в раствор не переходит; они остаются в металле, вследствие чего его поверхность становится отрицательно заряженной. Таким образом, в результате перехода ион-атомов металла в ионное состояние металл растворяется, на его поверхности, соприкасающейся с раствором, возникает отрицательный заряд. Те участ-

ки, на которых происходит процесс перехода ион-атомов в ионное состояние, аналогичное анодному растворению в гальваническом элементе, называют анодными.

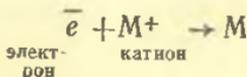
Избыточные электроны, образовавшиеся на растворяющихся участках поверхности металла, перетекают на различные включения и межкристаллитные участки (которые не растворяются). Эти участки играют роль, аналогичную катодам в гальваническом элементе.

Схематически растворение металлов можно представить как результат двух взаимно обуславливающих друг друга процессов.

На анодных участках



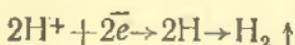
На катодных участках:



Если растворение металла происходит в кислоте, то к катодным участкам, отрицательно заряженным (имеющим избыток электронов), притягиваются ионы водорода. Здесь они разряжаются (соединяются с избыточными электро-

¹ Переход ион-атомов металла в раствор в виде ионов происходит за счет энергии, выделяющейся при гидратации.

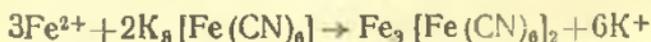
нами) и превращаются в атомы водорода. Атомы водорода, соединяясь друг с другом, образуют молекулы водорода. Молекулы водорода, собираясь, образуют пузырек газа, который отрывается от поверхности и выделяется из раствора. Схематически этот процесс, протекающий на катодных участках, можно записать уравнением:



На каких участках выделяются пузырьки газа, можно наглядно обнаружить при помощи следующего опыта. Пластинку из стали тщательно отшлифовывают и отполировывают, затем обрабатывают азотной кислотой со спиртом, чтобы снять пленку оксидов.

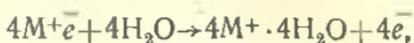
Если мы посмотрим на такую пластинку в металлографический микроскоп, то обнаружим кристаллы, отделенные друг от друга межкристаллитными участками. Опустим пластинку в кислоту так, чтобы она покрыла тонким слоем нилф. Теперь снова пластинку, находящуюся под слоем кислоты, поставим на столик металлографического микроскопа. Вскоре обнаружим выделение пузырьков водорода. Присмотревшись внимательно, увидим образование пузырьков водорода на местах соединения отдельных кристаллитов, т. е. на межкристаллитных участках. Следовательно, здесь межкристаллитные участки играют роль катодных участков. Фотография этого опыта приведена на рисунке 23 (фотография сделана при увеличении в 60 раз). Под микроскопом отчетливо видны отдельные кристаллиты (темные участки) и межкристаллитные участки (белые прожилки). Пузырьки водорода наблюдаются в виде пятен, окруженных темным кольцом. По мере своего возникновения пузырьки растут и отрываются от поверхности.

Что же происходит на анодных участках? Прильем к раствору, находящемуся на поверхности пластинки, несколько капель раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор вследствие образования турбулентной сини окрасится в синий цвет, что указывает на растворение железа. Реакцию взаимодействия красной кровяной соли с ионами железа можно записать уравнением:

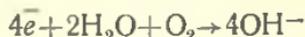


Если процесс растворения металла протекает в присутствии кислорода, то коррозионный процесс можно представить следующей схемой:

на аноде



на катоде



В этом случае на анодных участках в раствор переходят ионы металла, а освобождающиеся электроны перетекают к катодным участкам и ионизируют кислород, образуя гидроксид-ионы.

Коррозию, идущую по первой схеме, когда выделяется газообразный водород, называют коррозией с выделением водорода. Такой вид коррозии чаще всего наблюдают при растворении металлов в кислотах. Коррозия, идущая по второй схеме, т. е. когда поглощается кислород, называется коррозией с поглощением кислорода. Коррозия с поглощением кислорода чаще всего протекает в водных растворах, в его присутствии.

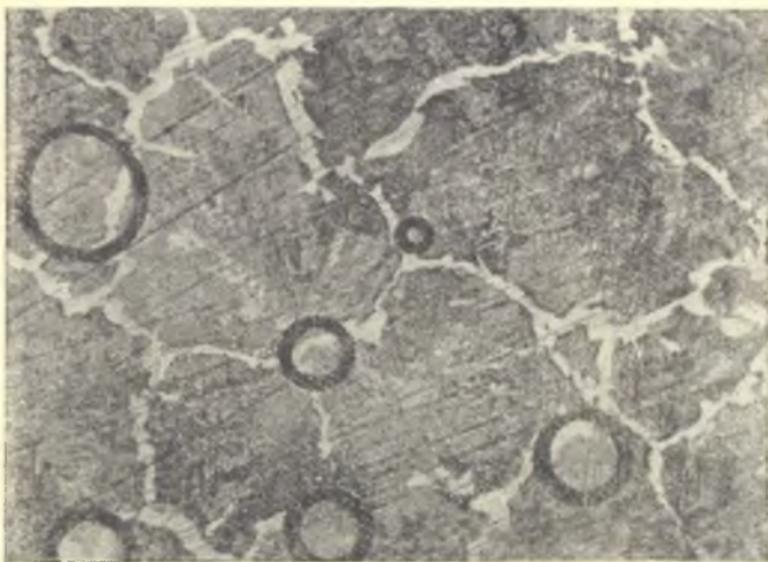


Рис. 23. Выделение водорода на межкристаллитных участках (фотолаборатория МГПИ им. В. И. Ленина).

Скорость коррозии определяют скоростью того процесса, который идет наиболее медленно. Для коррозии, идущей с выделением водорода, ее определяют процессом восстановления ионов водорода на поверхности катодных участков и скоростью выделения пузырьков газа. При коррозии с поглощением кислорода скорость ее определяют количеством поглощаемого кислорода, т. е. скоростью подвода кислорода воздуха через электролит к поверхности катодных участков металла.

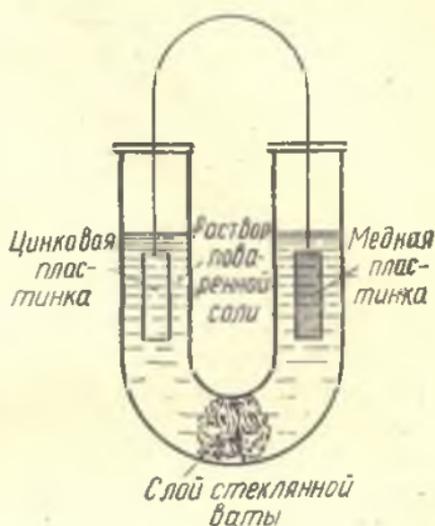


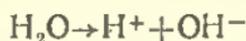
Рис. 24. Опыт, иллюстрирующий электрохимическую коррозию.

Коррозию в электролитах хорошо можно продемонстрировать следующим опытом. В U-образную трубку наливают до половины ее объема раствор поваренной соли. В каждое колено трубки добавляют несколько капель фенолфталеина (можно взять таблетку пургена и растворить в спирте). В одно колено трубки погружают предварительно очищенные медную, а в другое — цинковую пластинки. Обе пластинки соединяют медной проволокой (рис. 24). Вскоре в колене трубки с медной пластинкой наблюдают розовое, а затем малиновое окрашивание. Малиновое окрашивание раствора указывает на появление избыточных свободных гидроксид-ионов (OH^-). Почему это произошло?

В растворе молекулы поваренной соли распадаются (диссоциируют) на ионы:

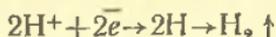


Вода также диссоциирует (хотя очень слабо):



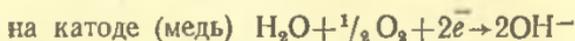
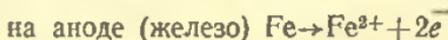
При соединении цинковой пластинки с медной проводником избыточные электроны с цинковой пластинки

(образующиеся вследствие перехода цинка в виде ионов в раствор) перетекают на медную. Возникает гальванический элемент. С медной пластинки электроны могут перейти либо на ионы водорода H^+ , либо ионы натрия Na^+ , находящиеся в растворе. Легче разряжаются ионы водорода:



В растворе образуется избыток гидроксид-ионов, которые дают щелочную реакцию. Здесь происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой и возникает электрический ток — поток электронов от цинка (анода) к меди (катоде). При этом цинк окисляется (растворяется), а на меди идет восстановление ионов водорода (разряд ионов водорода). Если в цепь включить гальванометр, то отклонение стрелки гальванометра укажет на протекание электрического тока ¹.

Чтобы обнаружить при коррозии катодные и анодные участки при контакте двух металлов, в 2-процентный раствор поваренной соли добавляют раствор красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ в количестве 0,2 г на 200 мл воды и несколько капель (5—6) фенолфталеина. Затем в раствор погружают медный стержень, обвитый железной проволокой. На меди через 2—3 мин появляется красное окрашивание, а на железе — темно-синее. Здесь железо — анод дает в раствор ионы Fe^{2+} , которые взаимодействуют с $K_3[Fe(CN)_6]$ и образуют соль $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (турбулева синь). Коррозионный процесс можно представить следующей схемой:



Синее окрашивание указывает на наличие в растворе ионов железа в результате его растворения (коррозии), а малиновое окрашивание — наличие избытка гидроксид-ионов, которые появляются в результате восстановления кислорода.

¹ Опыт разработан преподавателем Хабаровского педагогического института И. Л. Дулиной.

РОЛЬ КИСЛОРОДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Кислород широко распространен в природе. В воздухе его содержится по объему 21%, в 100 объемах воды при 0° С находится до 5 объемов растворенного (свободного) кислорода. Он растворяется в кислотах, щелочах, в солевых растворах, в органических жидкостях и входит в состав молекул воды и многих соединений. Следовательно, почти все коррозионные процессы протекают в присутствии кислорода. Какую же роль он играет при этом? Как мы уже говорили, в одних случаях кислород, соединяясь с металлом, образует прочную оксидную пленку, которая защищает металл от дальнейшего разрушения. Однако кислород чаще всего способствует коррозии. Его роль наглядно можно показать на опыте.

В стеклянный сосуд, разделенный картонной перегородкой на две половины, наливают раствор поваренной соли. Как показано на рисунке 25, в каждую половину сосуда с раствором опускают две одинаково обработанные пластинки, изготовленные из одного и того же куска металла. Пластинки *A* и *K* при помощи изолированного провода соединяют с чувствительным гальванометром *Г*. Пока пластинки находятся в одинаковых условиях, стрелка гальванометра неподвижна, так как в цепи не возникает электрического тока. Достаточно подвести к одной из пластинок с помощью стеклянной трубки *T* (рис. 25) ток кислорода так, чтобы он омывал пластинку, стрелка гальванометра начнет отклоняться. Это указывает на появление в цепи электрического тока. Катодом будет пластинка, омываемая кислородом, а анодом — неомываемая. По истечении 40—50 мин обнаруживают

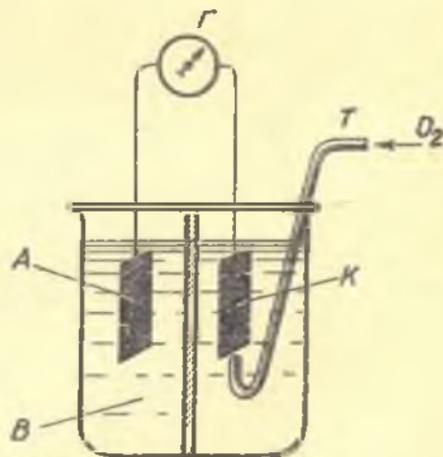


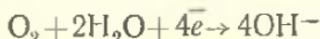
Рис. 25. Схема опыта по влиянию кислорода на коррозию стали! *A* и *K* — стальные образцы; *Г* — гальванометр; *T* — трубка для подведения кислорода; *B* — вода.

и уменьшение массы анода. Данный опыт наглядно показывает, что сталь корродирует при неравномерном доступе кислорода на тех участках, к которым не подводит кислород. Это явление получило название принципа неравномерной аэрации, а коррозия при таких условиях — аэрационной коррозии. При этом протекает реакция:

на аноде



на катоде



Воздух

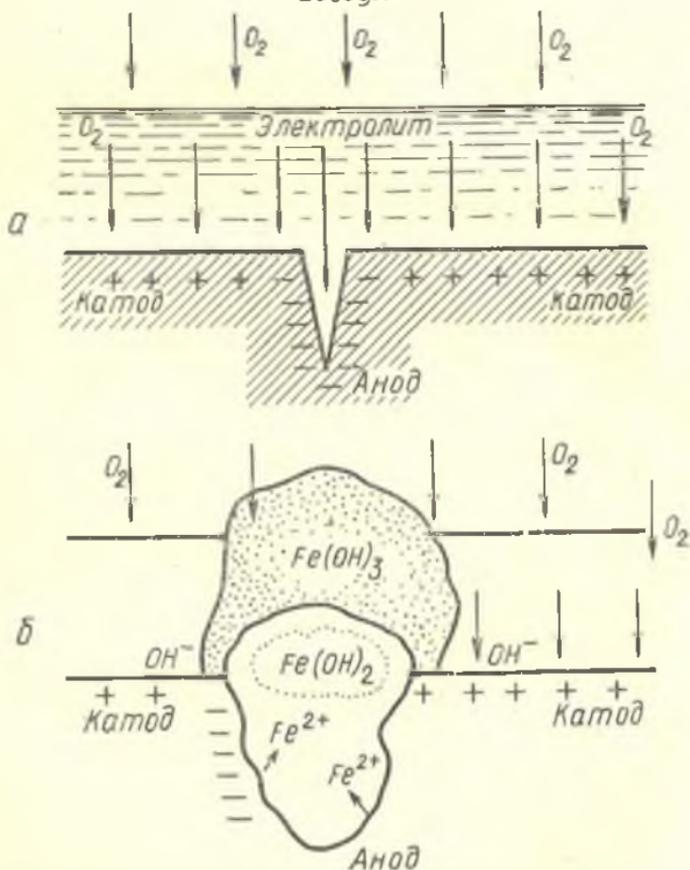


Рис. 26. Схема процесса коррозии стали при наличии углубления на ее поверхности:

а — начальная стадия образования микрогальванической пары за счет неравномерной аэрации; б — конечный результат коррозии (по В. Н. Поддубному).

Накопление гидроксид-ионов легко обнаружить и в катодной зоне, прилив каплю фенолфталеина в электролит этой зоны. Этот опыт, который впервые был выполнен английским ученым Ю. Р. Эвансом, называется основным, так как с его помощью можно объяснить атмосферную и морскую коррозию металлов. Рассмотрим, исходя из этого опыта, коррозию металлических частей машин, различных приборов и конструкций, имеющих щели, трещины, зазоры. Особенно много таких трещин и зазоров вблизи сварных швов. Если поверхность такого рода с зазорами или щелями смачивать электролитом, в котором всегда присутствует растворенный кислород, то вся поверхность будет одинаково омываться кислородом. Больше кислорода приходится на единицу гладкой по-

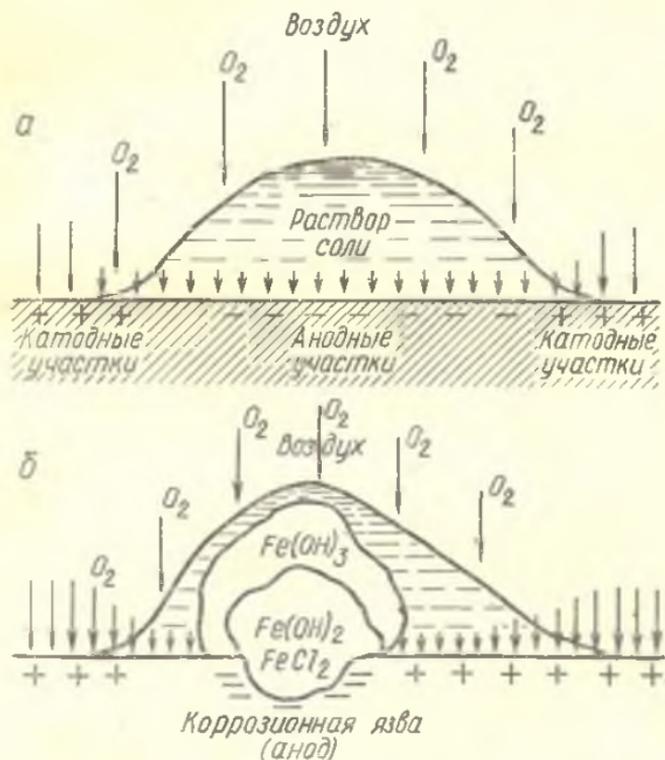


Рис. 27. Схема образования коррозионной язвы под каплей раствора соли:

а — начальная стадия — возникновение микрогальванической пары как результат неравномерного поступления кислорода; б — результаты коррозии.

верхности. В щели и зазоры доступ кислорода затруднен. Поэтому наружная поверхность, лучше оmyваемая кислородом, становится катодом. На катодных участках (а их на поверхности может быть много), если металл имеет много зазоров и трещин, будут образовываться гидроксид-ионы. Возникает щелочная среда. Стенки и дно углублений, которые меньше оmyваются кислородом, становятся по отношению к наружной поверхности анодом (т. е. электродом с более отрицательным потенциалом). На этих анодных участках металл более легко будет переходить в раствор, т. е. растворяться.

Таким образом, из-за неравномерного притока кислорода поверхность металла на отдельных участках будет иметь разные потенциалы, вследствие чего возникает электрический ток. Если корродирует, например, сталь, то в углублении накапливаются ионы железа, постепенно диффундирующие наружу, где они встречаются с гидроксид-ионами. В результате взаимодействия ионов железа с гидроксид-ионами возникает практически нерастворимый гидроксид железа (II), а затем гидроксид железа (III), который как бы закупоривает щель. Это в свою очередь приводит к тому, что стенки, дно щели или зазора почти полностью изолируются от кислорода и разность потенциалов между дном щели или зазором и поверхностью увеличивается и коррозионный процесс усиливается. В результате вместо небольшого углубления образуется глубокая и широкая коррозионная раковина (рис. 26).

Нанесем на поверхность металла стальной пластинки каплю раствора соли. Она смочит ее поверхность. В присутствии кислорода возникает коррозия, которая будет развиваться, как указано на рисунке 27. Почему же коррозия распространяется в виде язв, а не равномерно по поверхности? Это объясняется тем, что на каплю со всех сторон равномерно давит воздух. Кислород при этом растворяется в растворе соли и достигает поверхности металла. В центр капли попадает меньше кислорода, чем к поверхности у ее края. Разность концентраций кислорода в центре капли и на ее краях обуславливает разность потенциалов на этих участках, в результате чего возникает коррозионный ток. Правда, разность потенциалов между центром и краем капли очень незначительна, но ее достаточно для того, чтобы в результате неравно-

мерного поступления кислорода в центре и по краям капли протекал коррозионный процесс. Причем центральная часть становится анодом, растворяется, а края капли — катодом. При встрече ионов металла с гидроксид-ионами в центральной части капли образуется бугорок гидроксида железа (II), который постепенно за счет кислорода воздуха становится гидроксидом железа (III). Таким образом, под каплей

возникает небольшая коррозионная язва, которая со временем начинает развиваться дальше. Такую же роль играет кислород, когда на поверхности металла имеется влажная пленка, в которой могут быть растворены газы, образующие кислую среду. Растворяются газы неравномерно, что обуславливает разность потенциалов на отдельных участках и вызывает усиление коррозии.

Кислород играет большую роль и тогда, когда металл защищен различного рода смазками и маслами, о чем будет более подробно рассказано в следующих главах этой книги.

РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ

Скорость растворения металлов в электролитах, в частности в водных растворах неорганических кислот, зависит от природы кислоты и металла, концентрации раствора, температуры и, наконец, примесей, содержащихся в кислоте и металле. Так, в растворах серной и азотной кислот скорость растворения углеродистых сталей, в том числе и низколегированных, т. е. содержащих небольшие количества других металлов, с увеличением концентрации электролита растет, достигая максимума, а затем резко снижается. При концентрации раствора

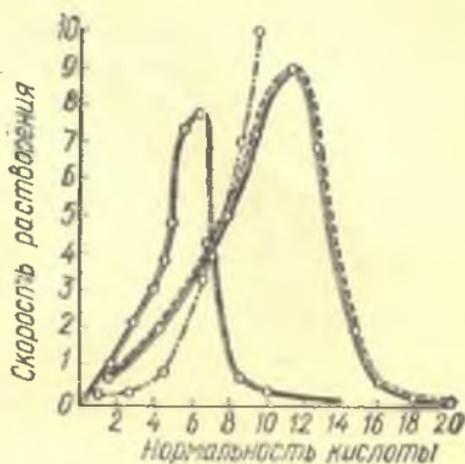


Рис. 28. Зависимость скорости растворения стали от концентрации кислоты.

13 н.¹ для азотной и 17 н. для серной кислот растворение практически прекращается, сталь, как говорят, пассивируется, что объясняется образованием на поверхности металла нерастворимой пленки.

В соляной кислоте этот процесс идет по-иному. С ростом концентрации кислоты скорость растворения возрастает непрерывно: вначале медленно (в интервале концентрации от 0,5 н. до 4 н.), а затем быстро. На рисунке 28 представлена зависимость скорости растворения котельного железа (сталь-20) от концентрации серной, азотной и соляной кислот.

ЕЩЕ РАЗ О МИКРОГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

Уже много лет назад было замечено, что, чем чище цинк, чем меньше он содержит различных примесей, в частности таких металлов, как медь, железо, свинец или олово, тем медленнее он растворяется. Чистый цинк может долгое время лежать без всяких изменений даже в растворе крепкой соляной кислоты.

Почему чистый цинк не растворяется в соляной кислоте, в то время как загрязненный цинк растворяется очень быстро? Впервые на этот вопрос дал ответ швейцарский ученый Артур де-ля-Рив, который заметил, что пузырьки выделяются неравномерно на всей поверхности металла, а именно: в одних местах пузырьков выделяется много, а в других — совсем мало.

Артур де-ля-Рив высказал предположение, что выделение водорода на отдельных участках цинковой пластинки представляет результат работы мелких гальванических элементов, в которых катодом являются посторонние примеси, находящиеся в металле, а анодом сам цинк.

В то время (200 лет назад) науки о металлах не существовало, не было известно строение металлов, мало что было известно и об электричестве. Лишь за последние 70—80 лет, после долгих исследований многих ученых, накопился богатый опытный материал, развилась наука о металлах и сплавах и теория электрохимической коррозии,

¹ Нормальным раствором (1 н.) называется раствор, содержащий в 1 л 1 г-эква растворенного вещества. Соответственно 13 н. раствор азотной кислоты содержит 13 г-эква азотной кислоты в 1 л раствора.

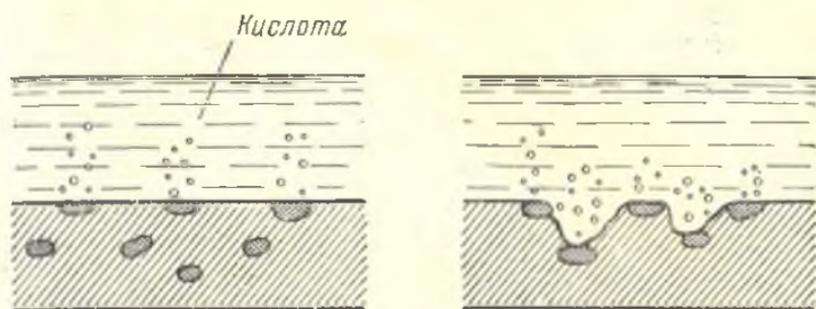


Рис. 29. Увеличение числа микрокатодов при растворении цинка.

сущность которой мы рассмотрели, получила общее признание.

Если мы понаблюдаем за растворением кусочков цинка в растворе соляной кислоты, то обнаружим, что загрязненный цинк сначала растворяется медленно, а по мере разрушения скорость начинает возрастать. Чтобы понять это явление, рассмотрим рисунок 29.

В начале процесса растворения кусочка цинка в кислоте на его поверхности имеется сравнительно немного микроэлементов, так как еще не все примеси, заключенные в толще кусочка цинка, оказались на его поверхности. Однако по мере разрушения цинка на поверхности его оказывается все больше и больше примесей, т. е. количество микроэлементов растет и процесс разрушения металла ускоряется. Это связано с тем, что в процессе растворения цинка будет растворяться только чистый цинк, примеси же, играющие роль микрокатодов, не растворяются. Вскоре на поверхности кусочка цинка образуется рыхлый слой различных примесей, нерастворимых в кислоте. Этот слой получил название «губки» (так как по форме он напоминает губку). Осторожно спием эту «губку» с поверхности металла. Скорость растворения его замедлится. Если теперь возьмем отдельный кусочек губки и прикоснемся им к кусочку цинка, скорость коррозии опять возрастет. Это можно заметить по усиленному выделению водорода на губке. В последнем случае мы создаем систему, состоящую из кислоты, цинка и губки (примесей). Эта система ничем не отличается от простейшего гальванического элемента.



Рис. 30. Крупный гальванический элемент на металлической конструкции.

дает, что различная обработка металла ведет также к возникновению гальванического элемента и вызывает изменение скорости коррозии.

Иногда гальванические элементы, возникающие на металлических изделиях, имеют электроды весьма громадных размеров, например когда один металл соприкасается с другим, например, закрепленный в металлической

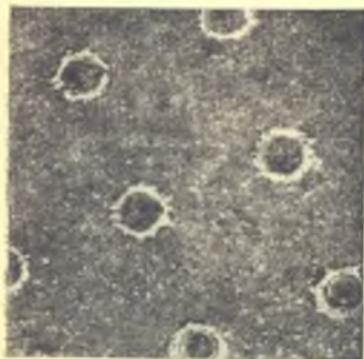


Рис. 31. Коррозия листового электрода с медными заклепками в 3-процентном растворе поваренной соли (продолжительность опыта 5 ч).

конструкции болт или заклепка из другого металла. Так, если из листового алюминия при помощи медных или латунных заклепок делают бак для воды, то медные заклепки будут играть роль катодов, а алюминиевые листы — анодов и, следовательно, начнут разрушаться (рис. 30). Рисунок 31 представляет фотографию листового электрода (сплава магния и алюминия) с медными заклепками после того, как он находился в растворе поваренной соли.

Конструкторы, по проектам которых делают различ-

ные сооружения, не зная механизма электрохимической коррозии, могут допустить очень существенную ошибку. Такая ошибка была допущена при строительстве морской яхты «Штандарт». Эта яхта была предназначена для увеселительных прогулок, и конструктор постарался сделать ее как можно более красивой. Надводную часть яхты он покрыл листами из меди, а подводная была сделана из стальных листов.

Применяя сталь для подводной части яхты, конструктор хотел подводную часть сделать более прочной. Однако на месте соприкосновения медных и стальных листов началась интенсивная коррозия и подводная часть яхты стала быстро разрушаться. Почему она быстро разрушалась, теперь мы понимаем. Конструктор, сам того не желая, искусственно создал систему уже не микро-, а макрогальванических элементов. Электролитом для работы этой гальванической пары служила морская вода. Следовательно, электрохимическая коррозия металлов возможна в присутствии электропроводящей среды, при которой ионизация металла (анодный процесс) и восстановление окислительного компонента коррозионной среды (катодный процесс) происходят не в одном акте, как при химической коррозии. Исследования последних лет, в частности Я. М. Колотыркия и его сотрудников, показали, что наряду с электрохимическими процессами возможно протекание и химических.

Таким образом, коррозия металлов, протекающая по электрохимическому механизму, — процесс более сложный, чем рассмотренная выше работа гальванического элемента.

КОГДА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК ЯВЛЯЕТСЯ ВРАГОМ МЕТАЛЛОВ

Металлические изделия служат нам не только в атмосферных условиях, но часто и под землей. Трубопроводы, по которым текут вода, газ, нефть, очень часто делают из металла и прокладывают под землей. Под землей также размещают кабели, по которым подают электрический ток или осуществляют телеграфно-телефонную связь. Почва, как вам известно, представляет собой смесь различных веществ. В ее состав входят минералы и различные органические вещества, являющиеся продуктами

горения. Почвенная вода всегда содержит растворы солей и кислот, т. е. она электролит. Вот почему так тщательно покрывают изоляционными материалами металлические трубы, прежде чем они будут зарыты в почву. Правда, по своим свойствам почва может быть различна. При раскопке трубопроводов в окрестностях Батуми, проложенных в 1878 г., т. е. труб, которые пролежали в почве около ста лет, выяснилась интересная картина. На отдельных участках трубопровода не осталось и следа от металлических труб, так как они полностью были разрушены. В то же время в тех местах, где трубы проходили по глинистой почве, они полностью сохранились. Вид их был такой, как будто бы они только что были зарыты в землю. Следовательно, в глинистой почве нет доступа к металлу электролитов и кислорода, способствующих разрушению металла. Трубы здесь изолированы самой почвой. Вот такую же роль играет покрытие труб различного рода смолами. Однако в больших городах такого рода покрытия не всегда сохраняют металл от разрушения. Коварную роль здесь играет электрический ток.

Как попадает электрический ток в почву? Источниками такого тока, который получил название «блуждающего», в больших городах служат трамваи, метро, электрифицированные железные дороги, электросварочные аппараты, электролизные ванны и т. д., т. е. такие установки, в которых используют постоянный электрический ток. Подземные трубопроводы, кабельные сети и другие металлические сооружения, находящиеся под землей, подвергаются наибольшей коррозии в районах расположения электротяговых устройств постоянного тока, так как в этих случаях в качестве обратного провода используют рельсы, зачастую не имеющие достаточной электрической изоляции относительно земли. Вот таким образом электрический ток попадает в почву. Почва, несмотря на то что в ней содержатся растворы солей, оказывает значительное сопротивление электрическому току. В случае же наличия металлических проводников, какими являются трубы, блуждающий ток устремляется в трубы. В месте входа в подземно-металлическую конструкцию ток не вызывает разрушений, но при выходе из нее он разрушает металл.

Чтобы понять действие блуждающего тока, рассмотрим простейшую схему коррозии подземного трубопровода

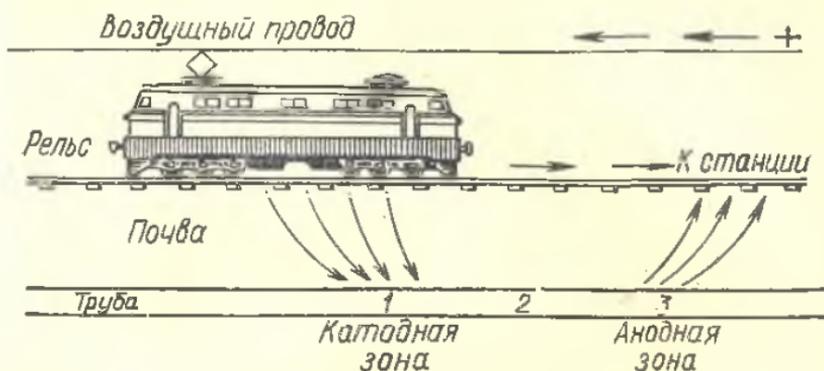


Рис. 32. Коррозия трубопровода блуждающим током.

(рис. 32) в том случае, когда обратный ток протекает по рельсам.

Ток поступает от положительного полюса в рабочий воздушный провод и обратно возвращается к отрицательному полюсу по рельсам. Однако в большинстве случаев, в связи с тем что рельсы соприкасаются с почвой, часть тока ответвляется и направляется в землю. Если металлическая труба расположена вблизи токонесущих рельсов, то часть электрического тока потечет уже не в почве, а по трубе. Путь прохождения блуждающего тока можно разделить на три части:

1. Катодная зона — это участки входа блуждающего тока из почвы на трубопровод. Эта зона не опасна в коррозионном отношении.

2. Зона протекания блуждающего тока по трубопроводу. Здесь нет перехода тока ни из почвы в трубопровод, ни из трубопровода в почву. Эта зона тоже не опасна.

3. Анодная зона — участки выхода блуждающего тока из металла трубопровода в почву. Вот здесь-то и возникает коррозия трубопровода. Она проявляется в виде глубоких язв или даже разрывов в трубе. Коррозионное разрушение зависит от величины блуждающего тока, которая бывает довольно значительной.

Известны случаи протекания по трубопроводу тока силой до 300 а. Зная силу тока, можно по закону Фарадея подсчитать разрушение металла. Так, например, ток силой до 1 а в течение года разрушает около 9 кг железа, 11 кг меди и 34 кг свинца. Эти цифры показывают, к какому разрушению подземных сооружений может привести блуждающий ток, учитывая, что радиус действия



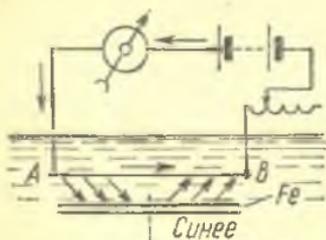
Рис. 33. Чугунная труба, пострадавшая от коррозии вследствие блуждающих токов.

блуждающего тока, входящего в землю с рельсов электрифицированных железных дорог, определяется иногда несколькими десятками километров. Вот почему в больших городах, где имеется много различных подземных сооружений, а так-

же разветвленная система подземных трубопроводов и наземных проводников постоянного электрического тока, необходимо тщательно защищать подземное хозяйство от губительного действия блуждающих токов.

Руководители городского хозяйства при постройке новых подземных сооружений должны иметь в виду этого врага металлических изделий, который может нанести непоправимый ущерб городскому хозяйству. Например, из разрушенной блуждающим током трубы газопровода может вырваться газ и возникнуть пожар. Нужно сказать, что такие случаи приносят большой ущерб не только городскому хозяйству, но и населению. На рисунке 33 помещена фотография трубы, пострадавшей от коррозии блуждающим током. Как видите, блуждающий ток разрушил трубу так, что в ней образовались сквозные отверстия.

С действием блуждающих токов можно познакомиться на простом опыте. Соберите установку по схеме, изображенной на рисунке 34. Здесь медный провод *AB* соединен с источником постоянного тока и погружен в 2 н. раствор



Синее окрашивание
Раствор 2 н. NaCl + красная кровяная соль + желатина

Рис. 34. Лабораторный эксперимент для обнаружения блуждающих токов.

поваренной соли в таком количестве желативы, чтобы получилась студенистая масса. К желативе добавьте несколько капель концентрированного раствора красной кровяной соли. Ниже медного провода в желатину погрузите железную пластинку, как это показано на рисунке.

В цепь постоянного тока включают сопротивление (реостат). Когда сопротивление проводника мало, то весь ток потечет по проводнику, но не по

железной пластинке. Если увеличить сопротивление проводника при помощи реостата, то часть тока пойдет по пути наименьшего сопротивления, т. е. через раствор и пластинку. На месте выхода блуждающего тока с железной пластинки обнаружится посинение, указывающее на разрушение железной пластинки, т. е. растворение, с образованием ионов железа, которые, взаимодействуя с красной кровяной солью, образуют железосинеродистое железо, имеющее синюю окраску. Желатива вводится для того, чтобы образовавшееся синее пятно не расплывалось.

Для борьбы с блуждающими токами в настоящее время разработан ряд мероприятий. Нетрудно понять, что эти мероприятия сводятся к сравнительно простым способам. К таким способам относится тщательная изоляция токонесущих систем и так называемый электродренаж. Он заключается в отводе тока по специальным проводам от подземных сооружений на отрицательный полюс электростанции. Для защиты от коррозии трубопроводов, прокладываемых в земле, обычно применяют битумные покрытия, а для кабеля джутовую обмотку, пропитанную битумными составами.

Кроме этих методов, применяют так называемую катодную защиту, о которой мы расскажем ниже.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодический закон, установленный великим русским ученым Д. И. Менделеевым, представляет основу классификации химических элементов. Сущность этого закона состоит в том, что химические свойства элементов и их соединений, а также некоторые их физические свойства периодически повторяются с изменением порядкового номера (заряда ядра) атомов химических элементов.

Этот гениальный закон был положен в основу классификации химических элементов, получивший название периодической системы Д. И. Менделеева. Химические и физические свойства каждого элемента можно охарактеризовать, зная то место, которое занимает данный элемент в периодической системе; можно заранее сказать, какими химическими, а следовательно, и коррозионными

шении. К ним относят медь, серебро, золото, причем коррозионная стойкость их повышается с увеличением атомной массы. Это повышение коррозионной стойкости идет сверху вниз. Из металлов первой группы наименьшей стойкостью в отношении коррозии обладают щелочные металлы: литий, калий, натрий, рубидий, цезий.

Вы знаете, что блестящая поверхность разреза этих металлов, в частности калия и натрия, на воздухе быстро покрывается толстой рыхлой пленкой, состоящей из оксидов, гидроксидов этих металлов, а также их соединений с углекислым газом и водой.

Металлы второй группы главной подгруппы: бериллий, магний, кальций, стронций и барий — также малоустойчивы. На воздухе они быстро покрываются пленками оксидов. Устойчивость их несколько понижается сверху вниз — от бериллия к барию. Более устойчивы металлы побочной подгруппы второй группы — цинк, кадмий, ртуть. На их поверхности в присутствии кислорода образуется тонкая довольно прочная пленка оксидов, предохраняющая от дальнейшего разрушения.

В III группе из технически важных металлов находится алюминий. Это химически активный металл. Он легко соединяется с кислородом воздуха, вследствие чего на его поверхности быстро образуется тонкая стекловидная пленка, обладающая высокими защитными свойствами. Если удалить пленку с поверхности алюминия, то он быстро будет растворяться даже в воде с выделением водорода, в то время как алюминий, на поверхности которого имеется оксидная пленка, совершенно устойчив в атмосферных условиях, в воде и даже в разбавленных растворах слабых кислот. В щелочных растворах оксидная пленка начинает разрушаться, обнажая поверхность металла.

В IV группе находятся химически стойкие металлы: олово, свинец, — стойкость которых в значительной мере объясняется тем, что на их поверхности образуются также прочные защитные пленки.

Металлы, находящиеся в четных рядах больших периодов в V, VI и VIII группах, обладают высокой способностью к пассивации, а следовательно, большой коррозионной стойкостью. К ним относят ванадий, хром, кобальт, молибден, рутений, палладий, вольфрам, осмий, иридий и платину.

Наиболее коррозионно-стойкие металлы находятся в VIII группе, причем, чем больше их атомная масса, тем больше их устойчивость. Следовательно, из металлов VIII группы наиболее коррозионно-стойки осмий, иридий и платина.

Интересно отметить, что коррозионная стойкость металлов связана с электропроводностью оксидных пленок, образующихся на поверхности металлов. Так, металлы I группы: медь, серебро, золото — имеют оксидные пленки, обладающие сопротивлением, близким к 0, в то время как металлы II группы: магний и кальций — дают мало-проводящие пленки.

Таким образом, чем больше пленка оказывает сопротивление протеканию электрического тока, тем меньшим коррозионным сопротивлением она обладает.

РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ

Разрушение металлов может происходить в атмосферных условиях, в газовой среде, а также в растворах некоторых электролитов. Мы уже знаем, чем обусловлена и как протекает коррозия в растворах кислот, т. е. в растворах электролитов. Мы также установили, что в атмосферных условиях коррозия в большинстве случаев аналогична коррозии в электролитах. Поэтому можно сказать, что коррозия протекает по двум типам: первый — это химическая коррозия и второй — электрохимическая. Различие между этими двумя механизмами заключается в том, что при электрохимическом процессе одновременно происходят два процесса: окисление — растворение металлов на анодных участках и восстановление водорода или кислорода на катодных участках. Кроме того, электрохимическое растворение обычно связано с переходом электронов с анодных участков на катодные, т. е. с возникновением э. д. с. в системе макро- или микрогальванических элементов. Так, например, в результате растворения железа в серной кислоте образуется сульфат железа (II) и выделяется водород, а при растворении меди в концентрированной азотной кислоте — витрат меди и оксиды азота, т. е. здесь идут два параллельных процесса:

а) *анодный переход* металла в раствор в виде ионов. На анодных участках металла остается избыточное количество электронов на поверхности металла;

б) *катодный процесс*, где избыточные электроны, приходя с анода, переходят на катионы раствора и восстанавливают их.

При химической коррозии металлов продукты коррозии образуются на том же участке поверхности металла, где происходит его разрушение. По условиям, в которых происходит коррозия металлов, различают такие виды коррозии:

газовая коррозия — это коррозия металлов при полном отсутствии влаги на поверхности металла. Она чаще всего встречается при повышенных температурах. В этих случаях такие газы, как сернистый, углекислый, вступая с поверхностными атомами в химическое взаимодействие, образуют сульфиты или карбонаты;

коррозия в неэлектролитах, т. е. в растворах, которые не проводят электрического тока. К этим растворам относят большинство органических соединений, например бензол, толуол, четыреххлористый углерод, нефть и продукты ее переработки. В чистых углеводородах при отсутствии влаги коррозия стальных изделий почти не наблюдается. Примеси, находящиеся в нефти, бензинах и других углеводородах, могут вызвать довольно сильную коррозию. Очень опасны в этом отношении соединения серы.

Нужно отметить, что нефти восточных районов Советского Союза содержат большое количество серы и ее соединений. Так, в чусовской нефти содержание серы до 6%, а в ишимбаевской до 4%. При получении жидкого топлива, бензинов из нефти, в бензинах равной очистки серы содержится от сотых долей процента до 2—3%.

Опыты показали, что коррозия стальных изделий растет прямо пропорционально процентному содержанию серы в бензинах. Особенно сильно сказывается количество серы в бензинах на разрушении двигателей, работающих на сернистых бензинах. При сгорании топлива продукты, содержащие серу, превращаются в сернистый газ, который с парами воды, также образующимися при сгорании топлива, превращается в сернистую, а под влиянием кислорода воздуха в серную кислоту, которая, как мы знаем, сильно разрушает стальные изделия. На рисунке 36 приведена фотография зеркала цилиндра двигателя, пораженного коррозией, вызванной продуктами сгорания топлива, содержащего серу.

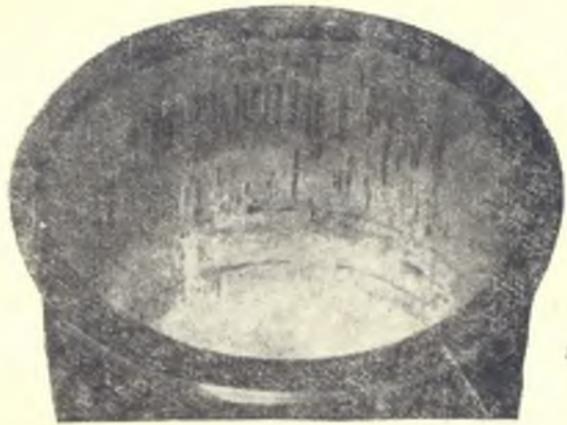


Рис. 36. Коррозия зеркала цилиндра двигателя.

Иногда коррозия в бензинах и других неэлектролитах связана с тем, что углеводороды под влиянием воздуха начинают окисляться, образуя органические кислоты, которые также действуют разрушающе на поверхность стальных изделий.

Коррозия в электролитах. Это весьма распространенный вид коррозии. Воздействие на металлы природных вод, в которых всегда растворены те или иные соли или кислоты, вызывает электрохимическую коррозию. В зависимости от того, в какой жидкой среде происходит коррозия, ее делят на кислотную, щелочную, солевую, морскую и т. д.

Атмосферная коррозия. К атмосферной относят коррозию, наблюдающуюся в условиях влажного газа. Этот тип коррозии по механизму своего действия можно отнести к электрохимической. Атмосферная коррозия наиболее распространена, так как подавляющее большинство металлических изделий применяют в атмосферных условиях.

Почвенная коррозия. К этому виду коррозии относят воздействие почвенных растворов на металлы. Примером является разрушение трубопроводов и оснований металлических мачт высоковольтных электролиний, находящихся в почве. Почвенная коррозия вызывается преимущественно растворами солей, находящихся в почве. Различные почвы в зависимости от их солевого состава могут

оказывать сильное разрушающее действие на металлы, и, наоборот, некоторые почвы могут не только не вызывать коррозию, но даже ее задерживать (например, глинистые почвы, содержащие щелочные растворы).

Биокоррозия. Это очень интересный случай коррозии, протекающий при участии микроорганизмов. Они выделяют продукты, которые могут вызывать коррозию. Биокоррозия изучена недостаточно. Но интересно отметить особый вид бактерий — так называемых железных, которые усваивают железо в виде ионов, для чего они выделяют продукты, разрушающие металл.

Щелевая коррозия — усиление коррозии металлов электролитами в узких зазорах и щелях.

Коррозия под напряжением, протекающая при одновременном воздействии на металл коррозионной среды, переменной и постоянной нагрузок, примером чего может служить коррозия рессор, канатов и др.

Коррозия при трении — разрушение металлов, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трением (например, разрушение поршней и цилиндров автомобильного двигателя).

Коррозия под влиянием блуждающего тока изложена выше.

Морская коррозия. Особое место в коррозионном разрушении металлов занимает морская вода. Это определяется прежде всего значительным содержанием в ней солей. Состав солей и общая соленость вод мирового океана довольно постоянна. Наиболее типичные соли морской воды: NaCl — 77,89% (от общего состава солей); MgCl_2 — 10,9%; MgSO_4 — 4,7%; CaSO_4 — 3,6%; K_2SO_4 — 2,5%; CaCO_3 — 0,3%; и MgBr_2 — 0,2%. В значительных количествах в морской воде содержатся почти все элементы периодической системы. Кроме того, в ней в растворенном состоянии всегда находятся газы: азот, кислород, оксид углерода (IV), оксиды азота и др.

В морской воде корродируют не только подводные части морских судов, но и периодически орошаемые надводные и палубные надстройки; а также металлические конструкции и сооружения, установленные в море. Морская коррозия приносит громадные потери народному хозяйству. Убытки, причиненные в судостроении только подводной части транспортных судов, выражаются суммой в сотни миллионов рублей.

Морскую коррозию вызывают не только соли морской воды, но и животные и растительные организмы, живущие в море. Многие морские организмы присасываются к днищам кораблей. Корабли покрываются ими. Обрастающие не только утяжеляют морские суда, оказывая тормозящее влияние на ход корабля, но играют существенную роль в коррозионных процессах. Большинство организмов-обрастателей усиливают коррозионные процессы, и только некоторые из них несколько тормозят коррозию.

Контактная коррозия. Коррозионные потери и скорость коррозии в одной и той же среде зависят не только от природы данного металла и его обработки, но и от того, с каким металлом он находится в контакте (в соприкосновении). Для изучения контактной коррозии были проведены годичные опыты в приморской зоне Ватуми. Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Контактная коррозия (г/м² за год)

Металл	Без контакта	В контакте с медью
Сталь-3	1,90	15,44
Нержавеющая сталь	0,0024	0,02
Сплав алюминия АМ-5б	0,10	6,50
Свинец	0,26	4,40
Латунь Л-62	0,098	1,32

Как видно из таблицы, сталь-3 в контакте с медью разрушается более чем в 7 раз быстрее, чем без контакта, а сплав алюминия — в 65 раз!

В зависимости от того, в каких условиях протекает коррозия, а также по какому механизму, разрабатывают соответствующие меры борьбы с коррозией.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОРРОЗИИ

Для сравнения коррозионной устойчивости различных металлов, т. е. для выражения величины коррозии, пользуются различными шкалами оценки. Наиболее употребителен метод оценки по потере массы металла. Образец взвешивают до того, как он подвергается коррозии, а затем после удаления продуктов коррозии с его поверх-

ности и по разности масс определяют потерю металла. Принято, например, считать металл вполне стойким, если потери массы вещества не более $0,1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. При потере металла от 3 до $10 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ металл считают малостойким, при большей потере — нестойким. Иногда коррозионную стойкость определяют по количеству выделившегося водорода, например при растворении металла в кислотах. Для этой цели применяют простой прибор, схема которого изображена на рисунке 37.

Образец металла, предварительно обработанный соответствующим образом, погружают в раствор электролита, например кислоты, накрывают воронкой, на которую надета бюретка. Бюретку наполняют тем же раствором кислоты. Выделяющийся газ (обычно водород) через воронку попадает в бюретку и вытесняет из нее раствор кислоты. По количеству выделившегося водорода, а также по скорости его выделения судят о коррозионной стойкости металла. Этот метод часто используют для определения скорости протека-

ния химического взаимодействия металла с такими кислотами, как серная, соляная, а также иногда для определения скорости растворения алюминия и цинка в растворах щелочей и кислот. Однако методы оценки коррозионных разрушений по потере массы или по выделению водорода не всегда дают представление как о характере процесса коррозии, так и о возможных ее последствиях.

Совершенно очевидно, что при одном и том же количестве разрушенного металла (потере массы) большой вред от коррозии будет в том случае, если в отдельных местах ржавление проникло в глубь металла, а не распределено равномерно по всей поверхности. Поэтому по результатам коррозии различают несколько видов, или, как говорят, типов, коррозионных разрушений.

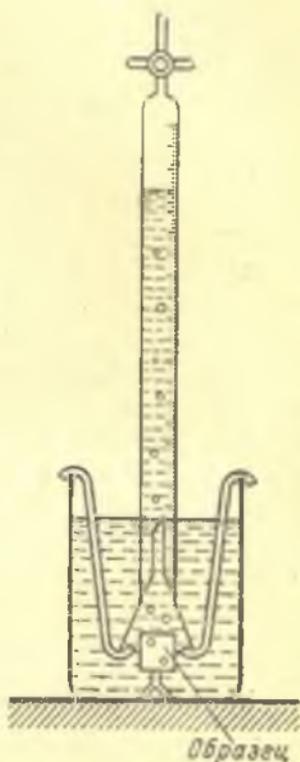


Рис. 37. Прибор для определения скорости коррозии по количеству выделяющегося водорода.



Рис. 38. Сильно прокорродировавший в морских условиях стальной установочный болт (равномерная коррозия).

Чаще всего коррозия равномерно распространяется по всей поверхности металлического предмета. Это равномерный тип коррозии. В большинстве случаев разрушение металлов на открытом воздухе представляет собой именно такой тип коррозии. Так, например, ржавеют железные трубы и другие изделия. Если снять слой ржавчины с железной трубы или какого-нибудь болта, то под ним обнаружится шероховатая поверхность металла, но эта шероховатость одинакова по всей поверхности изделия (рис. 38). В некоторых случаях коррозия поражает металл неравномерными отдельными пятнами, т. е. она возникает на отдельных участках и распространяется на сравнительно небольшую глубину (рис. 39).

Большую опасность представляет коррозия в виде язв, когда на отдельных участках металл корродировал довольно глубоко, а вся остальная его поверхность не покрывается продуктами коррозии. В некоторых случаях не менее опасна точечная коррозия. Точечная коррозия иногда еле заметна, а проникает глубоко в металл. Металл как будто проткнут тонкой иглой. Такого рода коррозия встречается часто на поверхности железных крыш. Объясняется это тем, что в больших городах в воздух выбрасывается большое количество мельчайших частичек негоревшего угля (сажи). Эти частички оседают на поверхности железных листов крыши, а уголь, как вам известно,

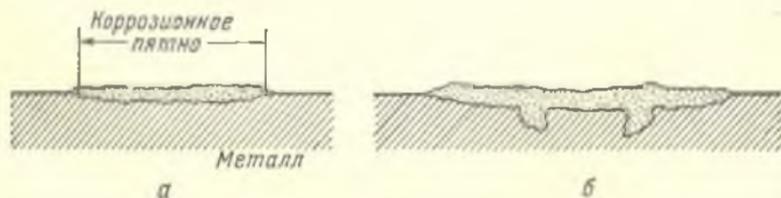


Рис. 39. Местная коррозия (разрез):
а — коррозия пятнами; б — язвенная коррозия.



Рис. 40. Питтинг на образце сплава. Поперечный шлиф ($\times 200$).

хорошо притягивает (адсорбирует) некоторые газы, которые, растворяясь, создают незначительное количество электролита иногда очень большой концентрации в виде кислот или солей. В этих условиях железо легко разрушается. Но это разрушение местное и глубоко пропикает внутрь железа, вплоть до того, что железные листы в отдельных случаях корродируют насквозь (рис. 40).

Очень опасна межкристаллитная коррозия, т. е. когда разрушению подвергается межкристаллитное вещество, цементирующее кристаллы в прочный металл. При межкристаллитной коррозии металл внешне остается без изменений, но достаточно ударить по нему, как он разлетается на мелкие отдельные кристаллики. Межкристаллитная коррозия характерна для некоторых видов чугуна и пержавающей стали (рис. 41). При определенных условиях происходит коррозионное растрескивание, при котором возникают коррозионные трещины, распространяю-



Рис. 41. Межкристаллитная коррозия нержавеющей стали.

щиеся не только по границам зерен кристаллов металла, но и в самих кристаллах (рис. 42).

У некоторых сплавов металлов наблюдается избирательная коррозия. Так, если сплав металла состоит из двух или более металлов, то коррозии подвергается один из этих металлов и его поверхность постепенно обогащается другим металлом. К избирательной коррозии от-

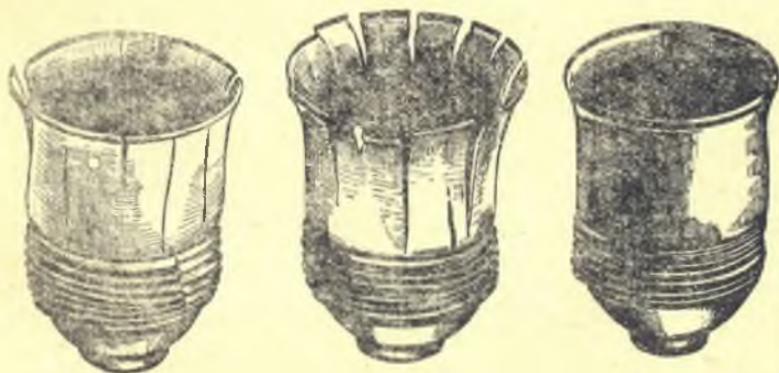


Рис. 42. Коррозионное растрескивание латунных патронов под действием агрессивной среды.

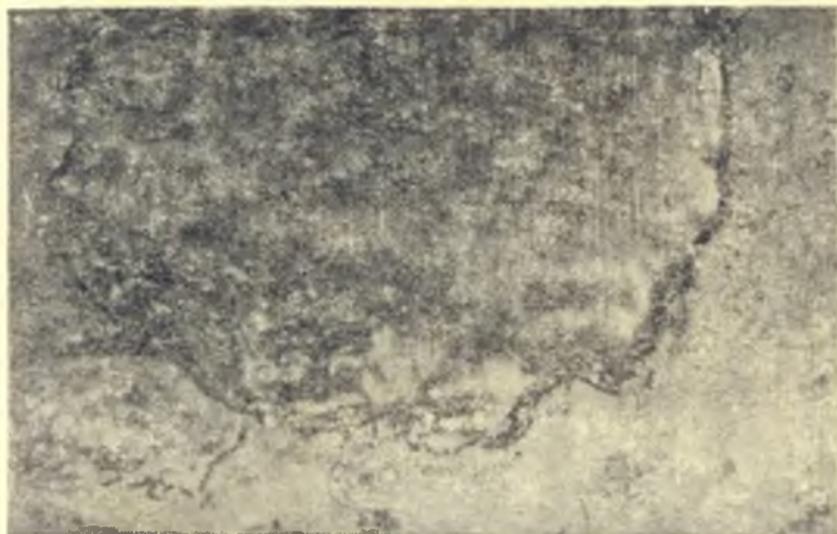


Рис. 43. Ливейная коррозия (фотография).

носится обесцинкование латуни — сплава из меди и цинка. В раствор переходит главным образом цинк, а поверхность его обогащается медью. Это легко наблюдать, так как обесцинкование сопровождается покраснением сплава за счет увеличения меди на поверхности.

К избирательной коррозии отнесится также такая коррозия, когда преимущественно разрушается какая-либо

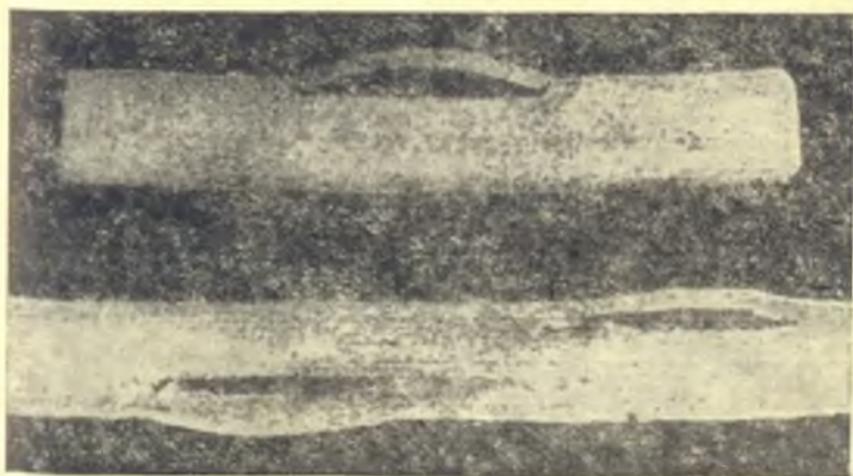


Рис. 44. Поверхностная коррозия.

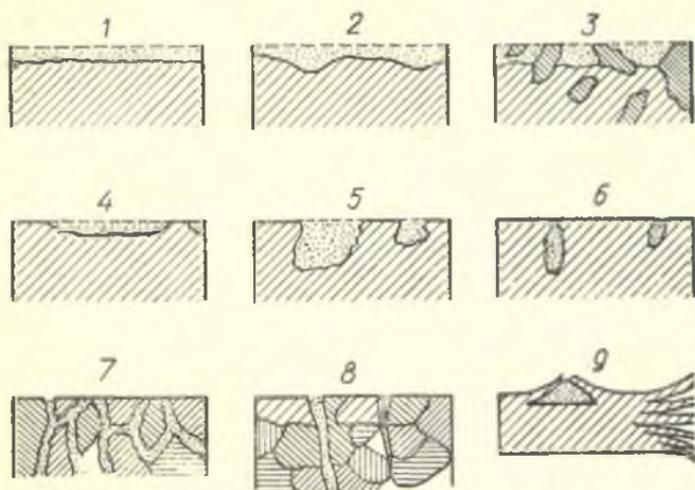


Рис. 45. Типы коррозионных разрушений:

1 — равномерная; 2 — неравномерная; 3 — структурно-избирательная; 4 — коррозия пятнами; 5 — коррозия язвами; 6 — коррозия точками; 7 — межкристаллитная; 8 — внутрикристаллитная; 9 — подповерхностная.

одна структура, составляющая данный сплав. Например, при растворении стали в кислотах разрушается феррит, т. е. железо, а более устойчивыми являются карбиды (соединение железа с углеродом). Она наблюдается при коррозии чугунов.

И наконец, одним из видов коррозионных разрушений является так называемая линейная коррозия. С этой коррозией можно ознакомиться на сравнительно простом опыте: на тонкую пластинку железа нанесите каплю парафина или менделеевской замазки, погрузите ее в 10-процентный раствор соляной или серной кислоты. Наблюдайте, что будет происходить. Вы заметите, что пузырьки водорода выделяются преимущественно на границе раздела (отсюда и название — линейная коррозия) между парафином и металлом, т. е. коррозия протекает по линии соприкосновения парафина с металлом. Если вы оставите эту пластинку на сутки в растворе, то металл прокорродировал настолько глубоко, что из него выпадает пластинка с очертанием капли парафина. Если же вынуть пластинку из раствора раньше, до того как металл прокорродировал насквозь, и снять каплю парафина, то

обнаружится, что вокруг капли образуется борозда, представляющая результат коррозии металла (рис. 43).

Не менее опасна и подповерхностная коррозия. На рисунке 44 приведена фотография этого вида коррозии.

Рассмотрение различных видов коррозионных разрушений, которые схематически изображены на рисунке 45, показывает, что судить о вреде коррозии только по количеству разрушенного металла, по потере его массы еще далеко не достаточно. Потеря в массе может быть мала, а коррозионное разрушение чрезвычайно опасным. Так, например, межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание особенно опасно для котлов высокого давления, авиационных двигателей, валов машин. Глубокая язвенная коррозия, точечная или межкристаллитная подобна острым надрезам на наиболее ответственных участках той или иной детали и ведет к разрушению всей детали.

В некоторых случаях опасна и коррозия равномерного типа. Здесь отрицательным является не само коррозионное разрушение того или иного металлического аппарата, а загрязнение продуктами коррозии изделий. Это приводит к разрушению декоративных покрытий, придающих красивый вид изделию, к потускнению металлических зеркал, например зеркал прожекторов, автомобильных фар. Следовательно, в этом случае она более нежелательна, нежели местная или точечная коррозия.

Рассмотрев причины и виды коррозионных разрушений, можно теперь подробно разобрать, в каких случаях и какие методы применяют для защиты металла от коррозии.

Часть II

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ

ВЫБОР МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ

Причины, вызывающие коррозионное разрушение металлов, многообразны. В разрушении металлов участвуют воздух и газы, находящиеся в воздухе пары воды, растворы солей, кислот, электрический ток, почва, вернее — почвенные растворы, и т. д. Скорость и вид коррозионного разрушения зависят также от самого металла, строения его кристаллической решетки и способа получения. Большое значение имеет и обработка поверхности металла. Насколько разнообразны причины, вызывающие коррозию металла, настолько должны быть разнообразны и методы борьбы за его сохранение, за продление жизни изделий, сделанных из металла.

Вопрос о том, как защищать металлы от разрушения, является столь же древним, как и их применение. Можно сказать, что вместе с использованием металла возникла необходимость и его защиты. Однако научные методы защиты металлов от коррозии возникли много позже. Развитие этой науки было вызвано потребностями промышленности, неразрывно связанной с широким применением металлов.

Разработка методов защиты тесно связана с изучением причин, вызывающих коррозию металлов. Первые научные основы изучения коррозии металлов были заложены гениальным русским ученым М. В. Ломоносовым. Работая в области металлургии, М. В. Ломоносов впервые произвел тщательное исследование влияния растворов соляной

и азотной кислот на металлы. Он заметил, что стальные изделия, погруженные в концентрированную азотную кислоту, пассивируются, т. е. делаются коррозионно-устойчивыми. Нагревая металлы, он доказал, что частички воздуха соединяются с металлом, образуя на его поверхности оксидные пленки. М. В. Ломоносов же первый из ученых четко сформулировал различие в растворении металлов и солей.

Швейцарский ученый Артур де-ля-Рив, изучая растворение цинка в кислотах, впервые указал на причины, вызывающие растворение металлов в кислотах. На основе работ де-ля-Рива возникла электрохимическая теория коррозии металлов.

Работы замечательных русских ученых В. В. Петрова, Ф. И. Гротгуса, Э. Х. Ленца, Н. П. Слугинова и других в значительной степени содействовали развитию электрохимической теории растворения металлов.

Открытие периодического закона Д. И. Менделеева и периодической системы создало основу для дальнейшего, еще более глубокого изучения процессов коррозии.

Большую роль в понимании электрохимических процессов, происходящих при коррозии металлов в электролитах, имела теория электролитической диссоциации, основоположником которой является шведский ученый Сванте Аррениус. Характер растворения металлов в кислотах был впервые подробно исследован учеником Д. И. Менделеева Н. Н. Каяндером. Русские инженеры металлургического производства А. И. Онуфрович и Е. И. Куклин впервые обратили внимание на появление так называемых травильных пузырей при обработке кровельного железа кислотами. Они же заметили, что при обработке металлов кислотами ухудшаются некоторые механические свойства металла, в частности он теряет свою пластичность и делается хрупким. Эта хрупкость получила название травильной хрупкости.

Советские ученые В. А. Кистяковский, А. Н. Фрумкин, Н. А. Изгарышев, Г. В. Акимов и другие разработали научные основы теории электрохимической коррозии металлов и решили ряд важных вопросов, связанных с защитой металлов от коррозии.

В изучение теоретических основ коррозионных процессов и защиты металлов от коррозии большой вклад внесли зарубежные ученые. Особенно большую роль

в деле изучения коррозии и борьбы с ней имеют работы английского ученого Ю. Эванса, которому принадлежит одна из первых обобщающих работ по коррозии и защите металлов.

Большое значение в борьбе с коррозией металлов имеют работы и другого английского ученого — К. Бейли, изучавшего торможение химических реакций, протекающих на поверхности металлов. В настоящее время наука о коррозии металлов и наука о методах борьбы с ней, опирающаяся на выдающиеся открытия в области физики и химии, занимает почетное место среди других наук. Она обогащается опытом инженеров и практиков, работа которых связана с изготовлением и эксплуатацией изделий из металла.

Наряду с разработкой методов защиты металлов от коррозии в настоящее время получают новые вещества, которые с успехом могут заменять в некоторых изделиях металлы. Следовательно, борьба с коррозией металлов идет не только по пути защиты самих металлов, но и замены их коррозионно-стойкими материалами, к которым относятся пластмассы, каменное литье, кварцевое стекло, каменно-керамические и фарфоровые изделия, кислотоупорные цементы, изделия из угля и графита, а также применения резины, эбонитов и других материалов. В тех же случаях, когда металлы нельзя заменить неметаллическими материалами, ученые находят способы изготовления таких сплавов, которые мало подвергаются коррозионным разрушениям. Такого рода сплавы обладают, помимо коррозионной стойкости, рядом других ценных качеств, как, например, большой прочностью, высокой температурой плавления, износоустойчивостью. Однако такие сплавы очень дорогие и используются только для изготовления специальных машин. В практике обычно применяют углеродистые стали, чугун, медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы, которые подвергаются коррозионным разрушениям. Из этих металлов и их сплавов изготавливают основную массу металлических изделий. Поэтому наряду с заменой коррозионно-нестойких металлов коррозионно-стойкими материалами и сплавами громадное значение имеет разработка методов борьбы с разрушением массы металлов, находящихся в изделиях.

Все применяемые методы защиты металлов можно разделить на три группы. К первой группе относят раз-

личного рода покрытия. Сущность этого метода сводится к тому, что на поверхности металла создается та или иная пленка, защищающая поверхность металла от контакта с внешней средой. Покрытия в свою очередь делятся на металлические, неметаллические и химические.

Ко второй группе относят способы защиты металлов путем обработки среды, в которой они находятся. Например, если причиной коррозии является кислород, растворенный в воде или в среде, которая соприкасается с металлом, то его удаляют тем или другим способом и таким образом предохраняют металлы от воздействия на него кислорода. Если металл находится в кислоте, то создают условия, при которых кислота делается менее агрессивной по отношению к металлу, для чего в кислоту вводятся различного рода так называемые присадки, замедляющие скорость растворения металла в кислотах.

Наконец, к третьей группе относят электрохимические методы защиты. Электрохимические методы защиты, с одной стороны, применяют для защиты металлов от коррозии блуждающими токами, а с другой — создают такие условия, при которых ослабляется действие электролитов. В таблице 3 приведена характеристика основных способов защиты металлов.

ОЧИСТКА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Прежде чем покрыть поверхность металлического изделия слоем другого вещества, ее необходимо тщательно очистить от следов жира, оксидов, ржавчины, пыли и других загрязнений. Если на поверхности предмета сохранится хотя бы маленький участок, не очищенный, например, от ржавчины, то после покрытия изделия лаком или краской процесс коррозии не прекратится, разрушение металлов будет продолжаться и под защитным слоем. Вот именно по этой причине трубы газопроводов, прежде чем покрыть их изолирующим слоем битума, предварительно тщательно очищают. Даже хорошая изоляция трубопровода, если под ней остались следы ржавчины, не только не сохраняет трубу от разрушения, но иногда вызывает усиление разрушения. В практике бывали случаи, когда хорошо изолированные от почвен-

Методы защиты

Покрyтия			Обработка среды	Электрохимическая защита
металлические	неметаллические	химические		
Цинкование	Лаки	Фосфатирование	Введение пассиваторов	Протекторная Анодная и катодная
Алюминирование	Краски	Оксидирование	Введение ингибиторов в жидкую среду	
Меднение	Смолы	Окрашивающие цветных металлов	Применение атмосферных ингибиторов	Электродренаж
Хромирование Никелирование Золочение Серебрение	Резины Эмали Цемент Бетон и др.		Деаэрирование среды	

ных растворов трубы газопровода быстро корродировали, в результате чего происходили крупные аварии: газы, текущие по трубе, вырывались наружу, воспламенялись со взрывом, вызывая большие разрушения. В настоящее время применяют различные методы очистки поверхности металла. Очистку производят механическим, химическим и электрохимическим способами, а иногда применяют те и другие способы.

До недавнего времени одним из распространенных способов очистки поверхности металлических изделий являлась так называемая пескоструйная очистка. Она состоит в том, что струя специально приготовленного мелкого кварцевого песка при помощи сжатого воздуха направляется на очищаемую поверхность. Песок, ударяясь о поверхность, удаляет с нее все загрязнения. В настоящее время этот способ в Советском Союзе, несмотря на его эффективность, запрещен, так как при этом способе в рабочих помещениях образуется много мелкой кварцевой пыли. Вдыхание такой пыли приводит к тяжелым заболеваниям (силикоз легких). Пескоструйная обра-

ботка заменяется гидropескоструйной, дробеструйной или дробеметной.

Гидропескоструйная обработка отличается от пескоструйной тем, что на поверхность изделия под значительным давлением не воздуха, а воды подается влажный кварцевый песок, благодаря чему воздух не загрязняется сухой пылью. Дробеметная установка выбрасывает дробь из колеса (турбины) центробежной силой со скоростью 70—75 м/сек. Для дробеметных установок применяют чугунную дробь диаметром 0,4—0,5 мм или рубленые кусочки стальной проволоки диаметром 0,5—2 мм и такой же длины. Отработанную дробь просеивают, очищают, и она снова поступает в колесо (турбину). Дробеметные установки не только очищают поверхность металла, но и создают наклеп поверхности (уплотняют ее), что повышает прочность металла.

Для обработки мелких изделий применяют так называемые галтовочные барабаны. Они представляют собой цилиндрические или шестигранные коробки, плотно закрывающиеся. В такого рода барабаны загружают мелкие детали вместе с сухим и чистым песком. Затем барабаны приводятся во вращение, находящиеся в барабане изделия обкатывают вместе с песком. Через несколько часов работы барабана поверхность изделий, находящихся в барабане, оказывается очищенной от всех загрязнений. Галтовочные барабаны, так же как и пескоструйные установки, не требуют большой затраты рабочей силы, очень производительны, но в них нельзя обрабатывать детали, имеющие тонкую резьбу, так как резьба в процессе обработки может быть повреждена.

Для механического удаления с поверхности металла загрязнений и окалины применяют также металлические щетки, сделанные из тонкой стальной или латунной проволоки.

Для подготовки деталей к хромированию, никелированию, золочению, серебрению, т. е. покрытию одних металлов другими, широко применяют шлифование или полирование поверхности деталей. Техника шлифования или полирования состоит в том, что обрабатываемая поверхность изделия подвергается трению так называемым абразивным материалом до тех пор, пока она не станет сравнительно гладкой. В качестве абразивных материалов для шлифования и полирования применяют природ-

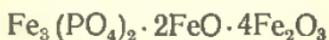
ный корунд, содержащий 90—95% оксида алюминия, или же искусственный корунд, который изготавливают путем сплавления глинозема с углем или коксом в электрических печах. В качестве материала для очистки поверхности используют также наждак, состоящий в основном из корунда (до 60%), оксида железа (III) (до 35%) и других оксидов. Наждак главным образом применяют для шлифования и полирования изделий из железа и стали. Широко используют также оксид хрома (VI) — темно-зеленый порошок с зернами, обладающий исключительными режущими свойствами. Оксид хрома (VI) обычно изготавливают путем прокаливания смеси хромпика с серой. Из оксида хрома (VI) делают пасту. Ее применяют для полирования очень твердых металлов, например разного рода хромовых покрытий. При шлифовании режущие ребра мелких частичек снимают тонкую стружку с поверхности изделия, сглаживают крупные неровности. Однако поверхность при этом остается несколько неровной, на ней видна сетка мелких углублений и выпуклостей, вследствие чего отшлифованная поверхность кажется всегда матовой. Когда надо получить зеркально-гладкую поверхность, металл полируют. Для полирования изготавливают специальные пасты, которые наносят на круги, изготовленные из фетра. Эти круги быстро вращают на поверхности металла. В результате такой обработки поверхность металла приобретает зеркальный блеск.

Одним из средств удаления с поверхности металла ржавчины, окалина и других оксидов является химический метод. Он заключается в том, что поверхность металла обрабатывают кислотой. Этот процесс называют травлением. Процессу травления предшествует другая, более важная операция — обезжиривание. Дело в том, что поверхность металлических изделий часто оказывается покрытой более или менее толстым слоем жиров — смазочных масел, мазута, вазелина и т. д. Даже простое прикосновение рук оставляет на металле тончайшую пленку жира. Такая поверхность, покрытая слоем жира, не смачивается травильным раствором. Для обезжиривания часто применяют растворы щелочей небольшой концентрации. В качестве обезжиривающих растворов обычно используют 5—10-процентный раствор едкой щелочи NaOH или 2—5-процентный раствор фосфата Na_3PO_4 . В обезжиривающий раствор также вводят

соли: карбонат натрия Na_2CO_3 и карбонат кальция CaCO_3 . Однако щелочные обезжиривающие растворы неприменимы для обезжиривания олова, свинца, цинка, алюминия и их сплавов, так как эти металлы растворяются в щелочах.

Обезжиривание металлов, растворяющихся в щелочах, производят в органических растворителях — четыреххлористом углероде, дихлорэтаноле, бензине и т. д. Для этой цели применяют специальные моечные ванны, где процесс обезжиривания производят путем автоматического погружения в ванну корзин или сеток, в которых находится изделие. Обычно используют несколько ванн, в которые последовательно погружают изделие. Первая ванна содержит более загрязненный растворитель, вторая — менее и третья — почти совершенно чистый. Так, например, для того чтобы обезжирить изделие, сделанное из железа, готовят 2 М раствор горячего едкого натра и опускают в него изделие на 5—10 мин. Затем его промывают в горячей воде, после чего погружают на 10 мин в 0,1—0,2-процентный раствор серной или соляной кислоты и, наконец, промывают в холодной воде и в специальном растворе, содержащем 0,5-процентный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 0,5-процентный раствор соды Na_2CO_3 . Последняя обработка необходима для того, чтобы удалить полностью следы кислот с металла и создать на его поверхности тонкую оксидную пленку, защищающую металл от появления на нем ржавчины.

В качестве моющих обезжиривающих растворов применяется также водный раствор, содержащий поверхностно-активные вещества, например ОП-7, ОП-10 или синтанол ДС-10 и фосфорную кислоту. Состав раствора: а) фосфорная кислота (плотность $1,7 \text{ г/см}^3$) — 15—30 г/л, б) синтанол ДС-10 — 5—10 г/л. Этот раствор не только полностью удаляет жировые загрязнения, но образует на поверхности стальных изделий фосфатную пленку довольно сложного состава:



Пленка, образующаяся на поверхности металла, обладает защитными свойствами, но главное ее качество заключается в том, что краска, нанесенная на такую пленку, прочно сцепляется с металлом.

Еще лучшие результаты дает обезжиривание в электрохимических ваннах. Такие ванны также наполняют раствором щелочи, в который погружают изделие для обезжиривания. Здесь катодом служит обрабатываемое изделие, анодом — пластины из железа, стали или никеля, т. е. такие металлы, которые не растворяются в щелочном растворе. При пропускании электрического тока пузырьки водорода бурно выделяются на поверхности изделия, срывают жировую пленку и увлекают мельчайшие капельки жира на поверхность раствора. Электрохимический процесс обезжиривания продолжается 5—6 мин. После обезжиривания изделие подвергают травлению в растворах соляной или серной кислоты.

ВЫБОР ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Роль покрытия как средства защиты от коррозии большей частью сводится к тому, чтобы изолировать металл от внешней среды. Этого можно достичь в том случае, когда пленка на поверхности металла сплошная и плотная. Например, железо и все изделия из него, как мы уже знаем, хорошо растворяются в разбавленном растворе серной кислоты и в растворах любой концентрации соляной кислоты. Но если железо покрыто сплошным слоем сульфата свинца, то оно уже не будет растворяться в серной кислоте, а если покрыть его, например, бакелитовым лаком, который не разрушается в соляной кислоте, то железное изделие также будет хорошо защищено от разрушающего действия и этой кислоты.

Как выбрать то или иное покрытие, зависит от условий, в которых находится металл. Так, например, для защиты изделий, применяемых в жилых помещениях и не подвергающихся механическому воздействию, достаточно покрыть их какой-нибудь краской или лаком или создать на поверхности их прочную оксидную пленку. Для защиты металлических конструкций, например железнодорожных мостов и вагонов, подъемных кранов, велосипедов, кузовов автомашин, которые подвергаются разрушающему воздействию атмосферы, применяют лако-красочные покрытия.

Иногда возникает необходимость не только защищать изделия от влияния внешней среды, но сделать его и красивым, т. е., как говорят, придать ему декоративный

вид. В этом случае широко используют покрытие хромом, никелем, а в некоторых случаях золотом и серебром. Хромированные, никелированные, серебрянные и золоченые изделия имеют красивый внешний вид и в то же время коррозионно-стойкие.

Но очень часто металлические изделия, как говорят, «работают» в жидких средах, например в воде, растворах кислот, щелочей и солей. Здесь уже необходимы более сложные методы защиты. Из металлических покрытий для изделий, «работающих» в воде или во влажной атмосфере, широко применяют цинкование, а для предохранения изделия от влияния раствора серной кислоты — покрытие свинцом, не растворяющимся в растворах серной кислоты. Посуду, пищевую тару, кухонный инвентарь обычно покрывают оловом, или, как говорят, лудят.

Из неметаллических покрытий часто используют покрытие эмалью, кислотоупорным лаком, различными смолами, например смолами нефтяного происхождения, резиной. Многие из этих неметаллических покрытий являются очень стойкими, как, например, резина или фенолальдегидные смолы, которые предохраняют металл даже в таких средах, как растворы соляной кислоты любой концентрации.

Несмотря на ряд достоинств, неметаллические покрытия органического происхождения имеют существенный недостаток в том отношении, что могут применяться только при сравнительно низких температурах. За последнее время широкое распространение получило также создание на поверхности металла соединения его с некоторыми неметаллами, например азотом (азотирование) или углеродом (цементация).

Таким образом, мы видим, что выбор покрытия зависит от того, в каких условиях будет находиться изготовляемое металлическое изделие. Из защитных покрытий мы ознакомимся с наиболее распространенными.

ОКСИДИРОВАНИЕ И ФОСФАТИРОВАНИЕ

Мы уже знаем, что некоторые оксидные пленки, образующиеся в результате коррозии, предупреждают дальнейшее разрушение металла. Легко подвергающиеся кор-

розонному разрушению металлы: алюминий, магний и цинк — стойки в атмосферных условиях, так как вследствие легкой окисляемости на их поверхности образуется прочная оксидная пленка. Поэтому часто создают искусственные оксидные пленки. Образование таких пленок получило название оксидирования. Оксидирование как средство защиты приборов, станков, а также основных частей огнестрельного оружия получило широкое распространение. Оксидирование не только играет защитную роль, но и придает изделиям красивую черную или синюю окраску. Поэтому очень часто оксидирование называют воронением, потому что окраска изделия в этом случае напоминает цвет воронова крыла.

Оксидированию обычно подвергают изделия из железа, стали, алюминия и его сплавов. Стальные изделия оксидируют двумя способами: мокрым, или химическим, и сухим, который называется еще термическим. Наиболее широко применяют химический способ для получения защитной пленки на изделиях, изготовляемых из железа. Химическое оксидирование проводят в растворах щелочей, к которым добавлены нитраты и нитриты щелочных металлов. Для этой цели используют иногда растворы следующего состава: гидроксида натрия 800 г на 1 л, нитрата натрия 50 г на 1 л и нитрита натрия 200 г на 1 л. Приготовленный таким образом раствор нагревают до кипения и погружают в него предварительно обработанные (очищенные от загрязнений и жира) изделия из железа и стали. Через 20—30 мин изделие приобретает красивый черный цвет с синеватым оттенком. Наряду с воронением применяют также синение химическим способом. В этом случае изделие погружают на 1—2 мин в смесь расплавленных солей, нитрата и нитрита калия или нитрата и нитрита натрия, нагретых до температуры 310—315 °С.

Иногда в такие растворы добавляют еще гидроксид натрия в количестве 2—3%. После того как изделие вынимают из ванны, его промывают вначале в холодной воде, затем в горячем растворе мыла. После промывания изделие высушивают и смазывают минеральными маслами.

Особенно широко используют оксидирование для защиты от коррозии алюминиевых и магниевых сплавов, что получило распространение в авиационной промыш-

ленности. Цель оксидирования алюминия сводится к тому, чтобы усилить имеющуюся на поверхности алюминия пленку. Утолщают оксидную пленку химическим или электрохимическим способом. Химическое оксидирование алюминия и его сплавов осуществляют в растворах, содержащих дихромат калия или натрия. Сначала изделие из алюминия и его сплавов подвергают химическому обезжириванию в растворе состава: фосфата натрия 500 г на 1 л, гидроксида натрия 10 г на 1 л, жидкого стекла 30 г на 1 л. Раствор нагревают до температуры 50—60°C и в него погружают изделие на 3—5 мин, после чего тщательно промывают сначала в горячей проточной, затем в холодной воде. После промывания изделие погружают в раствор, состоящий из кальцинированной соды (50 г на 1 л), дихромата натрия или калия (15 г на 1 л) и едкой щелочи (2—3 г на 1 л). Этот раствор нагревают до температуры 85—100°C. Оксидирование продолжается 5—30 мин, после чего изделие тщательно промывают и высушивают. Сущность электрохимического оксидирования заключается в том, что изделие из алюминия и его сплавов в качестве анода помещают в раствор электролита, состоящего из раствора 20-процентной серной кислоты, при протекании через электролит постоянного электрического тока плотностью 0,8—1,0 а на 1 дм², напряжением 10—12 в. При этом на аноде идет процесс разряда гидроксид-ионов и выделение кислорода.

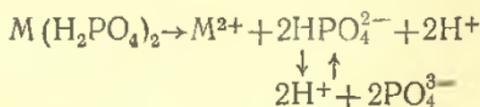
В результате химического взаимодействия кислорода с поверхностью алюминия образуется защитная оксидная пленка Al_2O_3 . Полученная оксидная пленка подвергается дополнительно химической обработке раствором дихромата калия при температуре 92—98°C.

Оксидная пленка на алюминии имеет красивый серебристый цвет и обладает высокой коррозионной устойчивостью. Роль образовавшейся на поверхности коррозионной пленки в защите изделия от коррозии легко проверить следующим опытом: погрузим алюминиевую пластинку в раствор щелочи на 1—2 мин, чтобы разрушить поверхностный слой оксида алюминия. Затем промоем ее в воде для удаления следов щелочи. Приготовленную таким образом пластинку, на поверхности которой нет оксидной пленки, опустим в 1-процентный раствор нитрата ртути (I) на 1 мин, чтобы создать условия, предупреждающие образование плотной оксидной пленки, после

чего опять промоем в воде для удаления солей ртути, насухо вытрем пластинку мягкой ветошью или фильтровальной бумагой. Поверхность пластинки быстро покрывается массой в виде рыхлой пленки гидроксида алюминия. При этом пластинка быстро разогревается. Этот опыт показывает, что не защищенная оксидной пленкой поверхность алюминия неустойчива, в то время как оксидная пленка надежно предохраняет ее от разрушающего действия атмосферы.

Наряду с оксидированием часто применяют фосфатирование, т. е. создание на поверхности металла защитной пленки, состоящей из нерастворимых в воде фосфатов железа и марганца. Фосфатирование используют в различных отраслях промышленности для защиты изделий из чугуна или стали. Фосфатирование служит не только для защиты металла от коррозии в закрытых помещениях, но и для последующей окраски этого изделия, так как фосфатированный слой способствует повышению сцепления лакокрасочных покрытий с металлом. Фосфатированный слой, который получают на железе, имеет кристаллическое строение, обладает достаточно большой твердостью. Но он порист и хрупок. Фосфатирование придает металлу темно-серый и зеленоватым оттенком цвет. Для фосфатирования применяют 3-процентный раствор солей фосфорной кислоты марганца и железа, получивший название солей «Мажеф». Эта смесь имеет следующий состав: оксида фосфора 46—50%, соли марганца не более 14% и железа не более 3%. Смесь солей растворяют в воде и нагревают до 96—98 °С. Затем температуру раствора снижают до 30—40 °С, после чего раствору дают отстояться в течение 2—3 ч, фильтруют, снова нагревают до температуры 96—98 °С и затем предварительно подготовленное к фосфатированию изделие погружают в раствор на 35—50 мин.

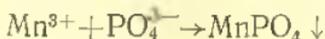
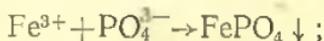
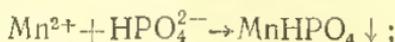
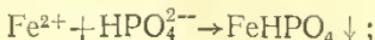
При растворении фосфатов металлов (соли «Мажеф») в горячей воде происходит их диссоциация:



Здесь М обозначает ион железа или марганца.

Погружение в растворы для фосфатирования железных или чугунных изделий сопровождается окислением

металла и выпадением на его поверхности слоя двух- и трехзамещенных нерастворимых фосфатов:



Фосфатная пленка в результате кристаллизации образующихся солей в основном состоит из $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

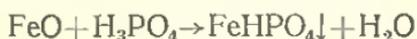
Наряду с горячим фосфатированием применяют так называемое «холодное» фосфатирование, которое проводят в водном растворе состава: 1) H_3PO_4 — 90 г/л; 2) Zn — 17—18 г/л; 3) NaNO_2 — 2 г/л и 4) NaOH — 10 г/л. На заранее подготовленную поверхность металла (очищенную от грязи, ржавчины и обезжиренную) разбрызгивают фосфатирующий раствор и через 30—40 мин удаляют его остатки мягкой ветошью.

В лабораторных условиях фосфатирование можно провести в растворе состава: 1) H_3PO_4 — 105 г/л; 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 30 г/л; 3) NaF — 2 г/л. В приготовленный раствор, нагретый до 45—50 °С, погружают подготовленную для фосфатирования пластинку (деталь) на 45—50 мин. Затем деталь вынимают и промывают 0,5-процентным раствором оксида хрома (VI) в течение 10 мин при температуре 18—20 °С. При удачном опыте на поверхности металла образуется зеленовато-голубая пленка. Для проверки коррозионной стойкости фосфатной пленки наносят на ее поверхность каплю раствора состава: HCl — 25 мл; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 3 мл; H_2O — 75 мл. Хорошая пленка не должна зеленеть в течение 3—5 мин. Самой трудоемкой частью при фосфатировании, а затем окраски является очистка поверхности от продуктов коррозии.

Продукты коррозии, как мы уже знаем, в основном состоят из оксидов металла. Нельзя ли эти оксиды, не снимая с металла, превращать в фосфатный слой? Как бы упростилась задача фосфатирования под окраску!

Ученые разработали несколько методов превращения ржавчины в фосфатный слой. Один из них состоит в том, что на ржавую поверхность наносится раствор такого состава: 90 мл 40-процентного раствора фосфорной кис-

лоты H_3PO_4 и 5 г оксида цинка ZnO . Этим раствором обрызгивают ржавую поверхность, предварительно промытую слабым (0,5—1-процентным) раствором щелочи. Через несколько часов (4—10) в зависимости от температуры воздуха ржавчина превращается в нерастворимый фосфат:



Перед фосфатированием необходимо снять грубую ржавчину, чтобы меньше тратить раствора и ускорить процесс. Этот метод удобен, например, для восстановления окраски металлических мачт телефонных и телеграфных проводов. Такую мачту, весящую тонны, не погрузишь в ванну!

Коррозионную устойчивость фосфатной пленки можно значительно повысить, если пропитать ее маслом и лаком. Способ фосфатирования довольно прост и поэтому широко применяется во многих отраслях промышленности.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Металлические покрытия — наиболее старый способ защиты железных и медных изделий от коррозии. Этот способ состоит в том, что изделия покрывают слоем более легкоплавкого и стойкого металла.

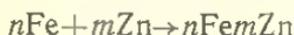
Много столетий назад было известно лужение посуды, т. е. покрытие ее тонким слоем олова. Применение олова для лужения посуды нашло широкое распространение потому, что олово и его соли безвредны для человеческого организма.

Покрытие оловом путем погружения изделия в расплавленный металл (температура плавления олова довольно низкая — всего 232°C) было известно уже римлянам. Однако производство луженых листов в промышленных масштабах начато в Германии в середине XVII в. В Англии этот процесс получил распространение только в XVIII в., на русских заводах — лишь в конце XIX в.

Олово легко вступает в соединение с железом, и поэтому процесс лужения прост. Применяют несколько способов лужения железа: горячий, электрохимический и др. При горячем лужении железные листы подвергают предварительной промывке в 3—4-процентном растворе го-

рячей соляной кислоты, затем листы тщательно промывают водой, после чего опускают в расплавленное олово при температуре несколько выше его плавления — 270—300° С на 2—3 мин. Лужение проводят в лудильных горшках или специальных лудильных аппаратах. Лудильные аппараты по своему устройству просты и обладают сравнительно большой производительностью. В них соединяются операции как подготовки листов к покрытию, так и сам процесс лужения. В лудильных машинах листы после предварительной обработки при помощи валов пропускают через слой флюса. В расплаве флюса с поверхности железных листов удаляют остатки влаги и оксидов. Затем лист проходит через слой расплавленного олова и подхватывается валками, поднимается вверх и проходит через слой масла. Масляный слой необходим для того, чтобы несколько замедлить процесс охлаждения. В то же время масляный слой, покрывая поверхность листа, придает ему блеск и предохраняет покрытое оловом изделие от окисления. Масло также замедляет процесс затвердевания олова, позволяет ему равномерно распределяться по поверхности листа и придает готовому изделию красивый блеск. После лудильной машины охлажденные листы протирают опилками, а иногда протягивают между валками, покрытыми сукном.

Не менее широко используют покрытие изделий цинком — так называемое цинкование. Первые опыты покрытия цинком горячим способом сделаны во Франции в середине XVIII столетия. Цинкованию подвергают трубы, отдельные детали машин, стальные листы и, в частности, листы кровельного железа. Цинковые покрытия стойки не только во влажном, но и в загрязненном углекислым газом воздухе. Они хорошо защищают металл также в бензине, в масле и других органических растворителях, но совершенно не устойчивы в кислых и щелочных растворах. Процесс цинкования заключается в том, что железо при определенной температуре взаимодействует с цинком, образуя соединение состава:



Одним из простейших способов цинкования является горячий способ. Изделия, подготовленные к покрытию, обрабатывают в расплавленном флюсе для того, чтобы удалить с поверхности детали влагу, оксиды и соли же-

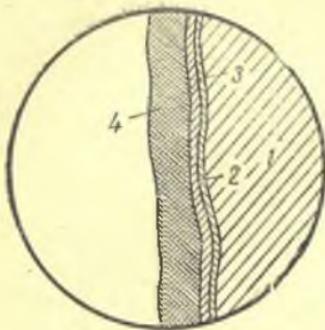


Рис. 46. Схема структуры цинкового покрытия, полученного горячим способом: 1 — железо; 2 — слой железоцинкового сплава, богатый железом; 3 — слой железоцинкового сплава, богатый цинком; 4 — цинк.

0,5%) алюминия. Для цинкования железных листов или труб применяют специальные машины, напоминающие лудильные. Цинковое покрытие состоит из нескольких слоев (рис. 46). К железу непосредственно прилегает слой железоцинкового сплава, богатого железом, затем следует сплав, богатый цинком, и, наконец, слой чистого цинка. При охлаждении на воздухе жидкий цинк кристаллизуется, образуя красивый, причудливый узор, напоминающий узоры, которые мы часто видим на стеклах окон при сильном морозе.

Оловянные и цинковые покрытия по своей электрохимической природе различны. В электрохимическом ряду напряжения металлов цинк стоит левее железа, а олово правее. Следовательно, цинк более активен, чем железо, а олово менее активно. В случае покрытия железа цинком получается гальваническая пара, где катодом служит железо, а анодом цинк, т. е. цинк в растворе электролита растворяется, а на катоде — железе будет выделяться водород. Луженое железо также представляет собой гальваническую пару, но здесь роль анода играет железо. Поэтому в растворах кислот железо растворяется, а на катоде — олове скапливаются электроны и происходит разряжение ионов водорода. Следовательно, процессы коррозии оцинкованного железа и луженой жести различны.

леза. Затем их погружают в расплавленный цинк, который диффундирует (проникает) в железо, а железо растворяется в расплавленном цинке. На поверхности металла образуется слой железоцинкового сплава. Увеличение образующегося слоя железоцинкового сплава может проходить только до определенного предела.

Цинкование проводят в больших железных ваннах, в которых цинк нагревают до температуры 450—480°C. Чтобы сделать цинк несколько более вязким, к нему добавляют небольшое количество (до

Проверим это на следующем опыте: в стакан емкостью в 200 мл нальем дистиллированной воды и прибавим 4—5 капель концентрированного раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ и 5—6 капель хлороводородной кислоты HCl . После перемешивания разольем поровну этот раствор в два других стакана. В один из стаканов погрузим железную скрепку или стальное перо с плотно вставленной пластинкой или кусочком цинка. Другую такую же скрепку или стальное перо с пластинкой из олова опустим в другой стакан. Через некоторое время жидкость в стакане с железом и оловом окрашивается в синий цвет; в растворе же, где находятся железо и цинк, изменение окраски не наблюдается. Синее окрашивание раствора происходит благодаря образованию турбулевой сини, в результате взаимодействия ионов Fe^{2+} с красной кровяной солью. Ионы цинка, которые образуются при его растворении, также взаимодействуют с красной кровяной солью, но при этом получается соединение светло-желтого цвета. Поэтому здесь и не наблюдается резкого изменения окраски.

Из этого опыта следует, что железо в солевых и слабокислых растворах защищено цинком, который сам при этом растворяется. Этот метод часто применяют в технике для защиты металлических конструкций. Пользуясь им, понаблюдаем за состоянием луженого и оцинкованного железа в растворах кислот. Как и в первом случае, в раствор кислоты (соляной или серной) добавим две-три капли красной кровяной соли. На пластинке луженой жести сделаем напильником глубокую царапину и опустим ее в приготовленный раствор. Вскоре мы можем наблюдать около царапины посинение раствора, что указывает на растворение железа. Здесь коррозия железа идет под слоем олова. Таким образом, всякое повреждение на поверхности луженого железа очень опасно, так как в этом случае покрытие оловом не только не будет защищать, но и ускорять процесс разрушения железа. То же самое сделаем с оцинкованной железной пластинкой, т. е. сделаем царапину и опустим в раствор кислоты. Окрашивания не наблюдается. Через некоторое время мы заметим, что слой цинка на поверхности железа почти полностью растворился. Схематически этот процесс изображен на рисунке 47. Из этого опыта следует, что оцинкованное железо при разрушении цинка на поверхности



Рис. 47. Коррозия оцинкованного и луженого железа.

не разрушается до тех пор, пока не будет разрушен весь слой цинка.

Познакомимся с горячими методами покрытия на следующих опытах: в небольшой фарфоровый тигель положим гранулированный цинк в таком количестве, чтобы при расплавлении он мог покрыть изделие, предназначенное для цинкования. Затем цинк посыпем порошком хлорида аммония для предохранения его от окисления и нагреем до расплавления. В расплавленный цинк погружим предварительно подготовленную пластинку железа (травленную и обезжиренную) или же часть расплавленного цинка выльем на пластинку и разотрем (размажем) на ее поверхности. На железной пластинке образуется блестящий слой цинка, который постепенно тускнеет.

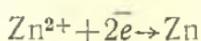
Для покрытия железа оловом на предварительно очищенную пластинку, обработанную раствором хлорида цинка, наносят слой расплавленного олова. Для этой цели возьмем паяльник, нагреем его, после чего покроем слоем хлорида аммония (прикоснуться горячим паяльником к соли), соберем и нанесем на поверхность металла (размажем). Поверхность пластинки покрывается тонким, прочно спаянным с металлом слоем олова.

Рассмотренные нами способы получили название горячих методов металлопокрытий. Эти способы очень производительны, но сопряжены с большим расходом металла, особенно при лужении или цинковании предметов неправильной формы. При горячем лужении и цинковании образующийся слой получается неодинаковой толщины, и регулировать толщину этого слоя почти невозможно. Поэтому за последнее время широко используют электрохимический метод покрытия, получивший название гальванотехники или электролитического покрытия. Основоположником гальванического метода покрытия является известный русский ученый акад. Б. С. Якоби.

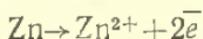
Сущность этого метода состоит в том, что если через раствор соли осаждаемого металла проходит постоянный

электрический ток от какого-либо источника, то на поверхности изделия, являющегося катодом, происходит разряд катионов раствора и осаждение металла. При электролизе водного раствора сульфата цинка с применением цинковых растворимых анодов протекают реакции:

а) разряд ионов цинка на катоде и их осаждение



б) растворение цинка на аноде с образованием ионов цинка



Следовательно, за счет растворения цинка количество ионов цинка Zn^{2+} в растворе все время остается постоянным. Вместе с тем на электродах часто наблюдают и другие побочные или так называемые вторичные процессы. Так, например, при выделении кислорода на аноде может происходить взаимодействие кислорода с его поверхностью, в результате чего анод покрывается оксидной пленкой, что и делает его пассивным.

Сущность электролитического покрытия сводится к выделению металлов на катоде. При гальваническом методе покрытия можно получить весьма чистый и ровный слой любой толщины, начиная от тысячных долей миллиметра.

Гальванические покрытия отличаются мелкозернистым строением и хорошим сцеплением с основным металлом. Они почти не пористы и обладают высокими защитными свойствами. Однако защитные свойства гальванических покрытий, как и всех металлических покрытий, зависят от толщины и однородности пленки. В случае если гальваническое покрытие, полученное из металла, стоящего правее железа в электрохимическом ряду напряжений, будет пористым, то такое покрытие не только не будет защищать, а, наоборот, ускорит разрушение металла. Гальванический способ используют для покрытия изделий различными металлами. Так, этим способом наносят тонкие защитные пленки из цинка, кадмия и олова. Но наибольшее распространение получил гальванический метод для покрытия изделий слоем меди, хрома и никеля. Хром и никель часто применяют не только для увеличения коррозионной стойкости железных изделий, но и для

придания им красивого, декоративного вида. Для декоративных покрытий используют иногда и золото. Оно занимает крайнее (справа) место в электрохимическом ряду напряжений, поэтому защищает от коррозии не только железо, медь и их сплавы, но и серебро.

Вследствие дороговизны золота, как правило, наносят очень тонким слоем. Однако тонкие слои золота, толщиной в 2—3 мкм имеют поры. Такой тонкий пористый слой золота, придавая красивый вид изделию, не только не защищает, но в определенных условиях может ускорять разрушение основного металла. Так, например, для защиты от коррозии швейных иголок их стали золотить. Позолоченная иголка, конечно, очень красива, но она в несколько раз дороже обычной стальной. Однако вскоре обнаружилось, что позолота не защищает иголку. Почему? Мы уже знаем, что если поверхностный слой состоит из металла, стоящего в электрохимическом ряду напряжений правее железа, то он будет играть роль катода, а само железо — роль анода. Вспомните поведение луженого железа. Золото занимает крайнее положение в электрохимическом ряду напряжений, поэтому по отношению к железу, вилкею, олову и меди оно будет играть роль катода. Если же слой пористый, то создается гальваническая пара, в которой роль анода будет играть металл, находящийся под золотом. Вот этого-то не учли работники игольной фабрики. Желая сэкономить такой дефицитный и дорогой металл, как золото, они нанесли его тонким слоем. Такой тонкий слой обладает большим количеством пор; следовательно, искусственно были созданы условия, благоприятные для коррозии основного металла, на который нанесен слой золота.

Для ознакомления с методом гальванических покрытий проведем гальваническое меднение и никелирование. Сначала соберем установку по схеме, указанной на рисунке 48. В качестве катода возьмем железную пластинку и для покрытия ее медью анодами сделаем медные пластинки примерно таких же размеров, как катод. Берут не один, а два анода для того, чтобы одновременно шло покрытие обеих сторон пластинки. Составим по рисунку цепь и рассчитаем силу тока, исходя из того, что при меднении изделий плотность тока не должна превышать 3—5 а на 1 дм² покрываемого изделия (пластинки). Для этого можно провести следующие простые расчеты: на пло-

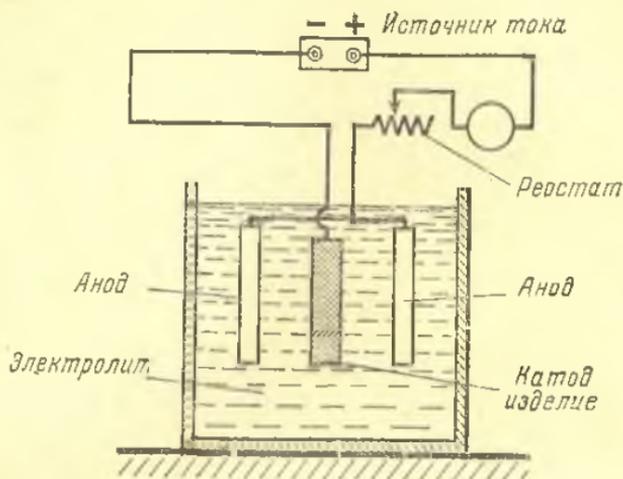


Рис. 48. Схема установки для гальванического покрытия.

щадки в 100 см^2 поверхности сила тока должна быть 5 а , а на S (площадь пластинки) сила тока равна x . Отсюда

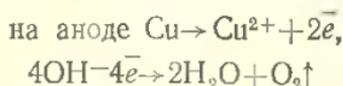
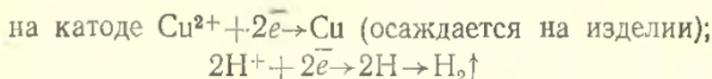
$$x = \frac{S \cdot 5}{100}$$

Затем приготовим раствор для гальванической ванны следующего состава: 80 г медного купороса, 22 мл 20-процентного раствора серной кислоты. Медный купорос растворяют в 400 мл воды и в него добавляют полученный раствор серной кислоты. Если раствор будет мутным, его надо отфильтровать. Приготовленный раствор выливают в гальваническую ванну, затем изделие готовят к меднению. Для этого железную пластинку после соответствующей обработки помещают на $3\text{--}5 \text{ мин}$ в 5-процентный раствор серной или соляной кислоты и промывают в холодной воде. Однако этого еще недостаточно. Надо пластинку обезжирить. Для обезжиривания ее помещают в $2M$ раствор гидроксида натрия на $3\text{--}5 \text{ мин}$. Подготовленную таким образом пластинку погружают в ванну и затем соединяют с отрицательным электродом постоянного источника тока (аккумулятора).

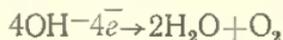
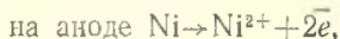
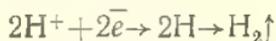
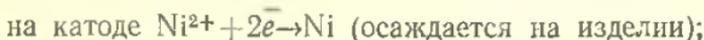
Нужно заметить, что во избежание покрытия изделия медью за счет простого вытеснения ее из медного купороса железную пластинку погружают в ванну под током. Через $10\text{--}15 \text{ мин}$ ток выключают и изделие вынимают

из ванны уже покрытым слоем меди. Его высушивают на воздухе и полируют мягкой тканью.

Процессы, идущие на электродах, можно записать следующим образом:



Ознакомившись с меднением, аналогичным путем проведем никелирование. Для этой цели соберем установку уже по известной нам схеме. Для гальванической ванны приготовим раствор такого состава: сульфата никеля 40 г, поваренной соли 7 г и борной кислоты 7 г. Все это растворяют в 400 мл воды. Если раствор будет мутным, то его отфильтровывают. Затем этот раствор выливают в гальваническую ванну. Предварительно травленую пластинку обезжиривают в горячем 10-процентном растворе соды Na_2CO_3 . Рассчитывают силу тока, исходя из того, что плотность тока должна быть равна 1 а на 1 дм² покрываемой поверхности. Раствор в гальванической ванне нагревают до 30 °С, после чего железную пластинку вносят в гальваническую ванну. Включают ток, и через 5—10 мин пластинка покрывается тонким слоем никеля. Процессы, идущие на электродах, можно записать следующими уравнениями:



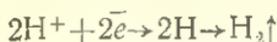
В раствор для никелирования вводят поваренную соль, чтобы не пассивировались аноды, так как в этом случае поступление ионов никеля в раствор замедлится или совсем прекратится; борную кислоту вводят для поддержания постоянной кислотности. Здесь борная кислота играет роль своеобразного буфера.

Таким же образом можно провести цинкование. Для цинкования готовят раствор следующего состава:

сульфата цинка 80 г, глауберовой соли 12—15 г, сульфата алюминия 12—15 г. Эту смесь солей растворяют в 400 *мл* воды. Раствор отфильтровывают и выливают в гальваническую ванну. Пластинку подготавливают так же, как для никелирования. Плотность тока рассчитывают, исходя из того, что на 1 *дм*² поверхности необходима сила тока в 2 *а*. После того как установка собрана, включают электрический ток, и через 10—15 *мин* изделие уже покрывается цинком.

Основные процессы, проходящие на электродах, можно записать следующими уравнениями:

на катоде $Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn$ (осаждается на изделии);



на аноде $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2\bar{e}$,



Сульфат аммония, так же как и борную кислоту, вводят в раствор для поддержания постоянной кислотности. Для получения блеска на поверхности медных никелированных изделий их полируют суконной тряпочкой или фетром.

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ

Наряду с покрытиями горячим способом, т. е. путем погружения одного металла в расплав другого, и гальванизацией существует ряд способов, очень экономичных и быстрых. Среди этих способов необходимо рассмотреть так называемую металлизацию. При металлизации защитный слой металла наносится на поверхность изделия распылением расплавленного металла. Металлизацию практически применяют для покрытия изделий цинком, кадмием, свинцом, алюминием, оловом, никелем, медью, а также углеродистой сталью.

Какой металл выбрать для покрытия, зависит от того, в каких условиях будет находиться то или иное изделие. Так, например, цинк используют для предохранения железа и стали от атмосферной коррозии, латунь — для предохранения металлической поверхности, подверженной действию морской атмосферы, алюминий — в нефтяной

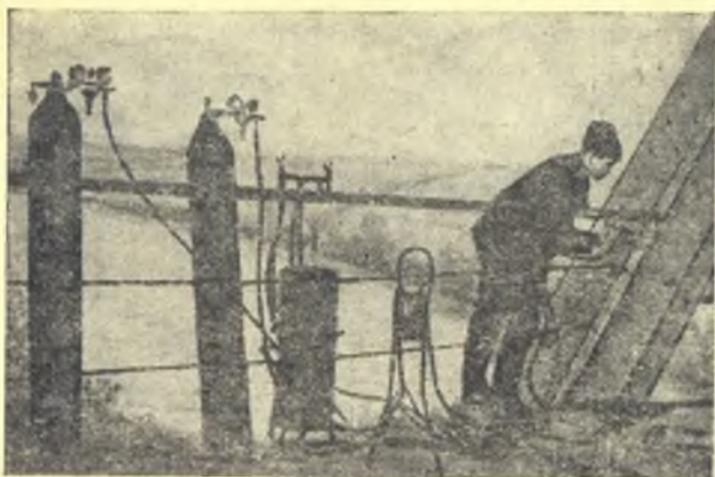


Рис. 49. Металлизация моста.

промышленности, олово — в пищевой и винодельческой промышленности, медь — в электротехнической.

Металлизация по сравнению с другими способами имеет ряд преимуществ. Во-первых, возможно покрытие крупных конструкций, изделия в собранном и законченном виде. Во-вторых, методом металлизации можно покрыть любые материалы — бумагу, дерево, целлулоид и т. д. На рисунке 49 показана металлизация фермы моста. Этот способ очень прост и производителен.

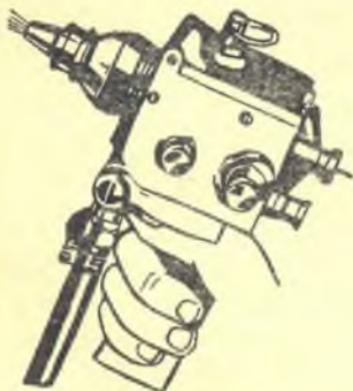


Рис. 50. Металлизатор газовый.

Для металлизации применяют так называемые металлизаторы, по внешнему виду напоминающие пистолет (рис. 50). В металлизатор подают проволоку из металла, который наносится на предмет. При помощи пламени электрической дуги или газа проволока расплавляется, и мощной струей воздуха, которая поступает в пистолет, металл расплывается. Пистолет-металлизатор под большим давлением выбрасывает из своего сопла

струю мельчайших металлических частиц, которые, ударяясь о поверхность металла уже остывшими, расплющиваются и прочно пристаю к изделию, образуя на нем слегка шероховатый слой.

Металлизацию широко используют не только для защиты поверхности от коррозии, но и для того, чтобы восстановить изношенное в результате трения изделие.

Наряду с металлизацией применяют так называемые диффузионные покрытия. Процесс диффузионных покрытий состоит в нагревании металлических изделий с порошком того или иного металла. Так, при цинковании металл погружают в порошок цинка и всю систему нагревают до температуры, близкой к температуре плавления цинка. При этом образуется сплав цинка с железом, более богатый железом на границе металла с покрытием и более богатый цинком в наружном слое.

Для диффузионного покрытия изделие подготавливают обычным способом, т. е. травят и обезжиривают, после чего погружают в барабан, который заполняют смесью цинковой пыли с оксидом цинка. Оксид цинка вводят в цинковую пыль, чтобы она не спекалась. Обычно берут смесь, состоящую из 90% цинковой пыли и 10% оксида цинка. Изделие вместе со смесью нагревают в печи до 440°C в течение 2—3 ч. Готовое изделие затем освобождают от цинковой пыли.

Широко применяют покрытие алюминием, которое получило название алитирования. Алитирование — процесс образования на поверхности изделия сплава алюминия (с железом, сталью, чугуном или медью). При алитировании изделие погружают в барабан, наполненный смесью состава: 49% сплава Fe — Al в виде порошка, 49% оксида алюминия и 2% хлорида аммония (рис. 51). Хлорид аммония используют для того, чтобы создать в барабане при нагревании нейтральную атмосферу, а оксид алюминия предохраняет частицы алюминиевого порошка от слипания их. Алюминий диффундирует в поверхностный слой металла, образуя с ним сплав. Толщина сплава зависит от температуры нагревания и продолжительности процесса алитирования.

Этим же методом проводят силицирование, т. е. насыщение поверхности стали кремнием. Силицирование применяют для повышения химической стойкости углеродистой стали и чугуна. Так как небольшие добавки кремния

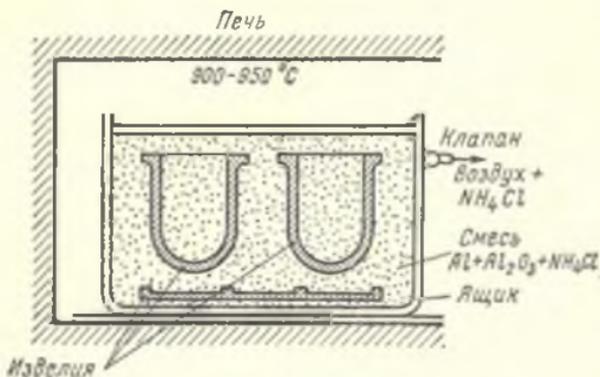


Рис. 51. Схема алитирования двух тиглей и колосниковой решетки.

к обычной углеродистой стали делают ее стойкой к окислению при высоких температурах, насыщенная кремнием сталь не растворяется в соляной и азотной кислотах. Силицированные изделия приобретают свойства, присущие железокремнистым сплавам; поэтому силицирование используют для труб, по которым протекают кислоты, и для насосов, которые их перекачивают. Из силицированной стали изготовляют арматуру, применяемую в нефтяной, бумажной и химической промышленности.

При силицировании изделие погружают в порошок из смеси ферросилиция 60—90% и шамота или кварцевого песка 40—10%. Кварцевый песок вводят в смесь для предупреждения спекания в процессе силицирования. Иногда в смесь добавляют от 2 до 5% поваренной соли или хлорида аммония. Эти соли ускоряют диффузию кремния в железо. Толщина диффузионного слоя зависит от температуры процесса и времени силицирования, а также от состава применяемой смеси. Силицирование ведут в печах при температуре 1100—1200 °C.

Наряду с горячими и гальваническими покрытиями иногда применяют и химические методы.

В лабораторных условиях легко выполнить химическим методом серебрение железных, стальных и бронзовых деталей. После предварительной подготовки поверхности изделия, а именно очистки, обезжиривания и декапирования, его обрабатывают одним из следующих составов (серебряной пастой): 1) нашатырь NH₄Cl — 2 мас. ч., 2) винный камень C₄H₄O₆HK — 4 мас. ч. (гидро-

тарtrat калия), 3) нитрат серебра AgNO_3 — 1 мас. ч. В приготовленную смесь из этих солей добавляют воду до образования полужидкой пасты. Затем небольшое количество полученной пасты накладывают на кусочек водонепроницаемой клеенки и натирают подготовленную деталь, промывают водой и протирают ветошью до блеска.

Серебрение хорошо получается и в растворах. Раствор для этой цели готовят непосредственно перед опытом. (Хранить его нельзя, так как может образоваться взрывчатое гремучее серебро. Раствор вылить после опыта!)

Для приготовления серебряного раствора берут 50 мл 8—10-процентного раствора нитрата серебра и добавляют 10-процентный раствор гидроксида натрия до прекращения выпадения коричневого осадка оксида серебра. К выпавшему из раствора осадку, не сливая с него жидкости, небольшими порциями прибавляют концентрированный (20%) раствор аммиака до тех пор, пока не растворится осадок. Далее к раствору добавляют равный объем 10-процентного раствора глюкозы, после чего в раствор погружают подготовленную для серебрения деталь (стальная, медная или бронзовая). Деталь сравнительно быстро покрывается тонким слоем серебра. Ее вынимают из раствора, промывают в холодной воде и протирают куском чистой фланели до блеска.

При проведении подобного опыта следует учесть, что все растворы солей серебра на свету быстро темнеют.

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Неметаллические покрытия широко распространены. Каждый из нас знает, что для предохранения от ржавления железных крыш их покрывают краской. Если крышу долгое время не окрашивать, то она быстро ржавеет. Окраска стальных сооружений и конструкций — очень распространенный способ защиты главным образом от атмосферной коррозии. Сейчас разработано несколько тысяч различных сортов лаков и красок, которые нашли для этой цели широкое применение в народном хозяйстве.

Наибольшей известностью пользуются масляные краски. Они состоят из красящего вещества — пигмента и растительного масла — льняного, тунгового, конопляного

и др. Масла разделяют на быстро высыхающие (льняное и тунговое), медленно (маковое, ореховое, подсолнечное, конопляное) и, наконец, высыхающие лишь в присутствии катализаторов (оливковое, хлопковое). Высыхающие масла, находясь в воздухе в виде тонкого слоя, превращаются в прозрачную, гибкую, более или менее твердую пленку. Наиболее широко применяется для этой цели льняное масло. Продолжительность высыхания этого масла — 5—7 суток. Чтобы сократить срок высыхания, льняное масло подвергают специальной обработке, в результате которой получается олифа. Олифой принято называть масло, обработанное катализаторами, или, как их называют, сиккативами. В качестве сиккативов используют соли марганца, свинца или кобальта, которые значительно ускоряют высыхание покрытия из растительного масла. При высыхании слоя олифы, нанесенного на металлическое изделие, протекает сложный химический процесс, и поверхность металла покрывается твердой, довольно эластичной, прочной пленкой. В масла вводят пигменты, т. е. красящие вещества, которые придают металлу красивый декоративный вид. Многие из пигментов повышают защитные свойства масляных покрытий.

Покрытие лаками и красками имеет ряд преимуществ перед металлическими. Они легко наносятся на изделия любых размеров, хорошо закрывают все поры, находящиеся на их поверхности. Лак можно наносить на крупные и сложные сооружения, например на автомобиль или такие громадные сооружения, как железнодорожные мосты, без особых затруднений, причем окраска не изменяет свойств металла, является дешевым и в то же время достаточно надежным средством защиты от атмосферной коррозии. Поэтому не случайно, что почти 90% всех металлических изделий защищают от коррозии лаками и красками. Наносят эти покрытия различными способами: кистью, погружением в чаны, наполненные лаком или краской, при помощи пульверизационных аппаратов и др. Пульверизационные аппараты под давлением сжатого воздуха распыляют краску в виде мелких брызг, которые равномерно распределяются по поверхности.

В промышленности в зависимости от требований металлические изделия покрывают также каучуком, чтобы сделать изделие стойким к кислотам; различными эмалями и такими смазками, как вазелин, пшечная смаз-

ка и т. д. Учитывая, что растительные масла — это ценные пищевые продукты, за последнее время их начинают заменять другими веществами органического происхождения, в частности продуктами переработки нефти.

Развитие химической и нефтеперерабатывающей промышленности, предусмотренное решениями XXIII и XXIV съездов партии, открыло широкие возможности в исследовании смазок и масел для защиты металлов от коррозии. В соответствии с этими постановлениями значительно возросло производство минеральных масел, петролатума, парафина, битума и церезина, являющихся основным сырьем для получения защитных смазок и масел.

Особенность смазочных материалов в том, что их легко наносить на поверхность изделий и сравнительно легко удалять. В отличие от покрытий красками и лаками они не только служат защитой от коррозии, но одновременно в некоторых случаях и смазкой. Так, например, нельзя красить подшипники, коленчатые валы, инструменты и т. д. В этом случае можно использовать только смазки, которые защищают металл от коррозии и уменьшают трение. Смазки и масла не применяются и тогда, когда изделия находятся на воздухе, подвергаясь воздействию дождя, снега и резкой смены температуры. Поэтому их нецелесообразно наносить на открытые части станков, приборов.

При выборе смазок и масел необходимо учитывать, на какое время рассчитывается защита (на сколько часов или лет); способ нанесения (погружение, обрызгивание, намазывание и т. д.); состояние защищаемой поверхности (сухая, мокрая). Важно, чтобы защитная смазка не имела запаха и легко снималась с поверхности изделия.

Все защитные смазочные вещества делятся на группы.

1. Маловязкие — обычно жидкие масла типа вазелинового. Они легко наносятся и легко удаляются. Масла дают жидкую, прозрачную и легко самовосстанавливающуюся пленку. Срок защиты масляными пленками небольшой.

2. Консистентные смазки. К ним относят технический вазелин, пушечную смазку, солидол и др.

В настоящее время разработано до сотни различных смазок. Эти смазки обычно наносят толстым слоем. Они

обладают незначительной механической прочностью, не всегда хорошо прилипают к поверхности, растрескиваются и «сползают» (плавятся) при высоких температурах.

Для повышения прочности сцепления смазки с металлом в них вводят церезин, парафин и высокомолекулярные соединения, такие, как полиэтилен и др. Введением в тех или иных пропорциях добавок в смазки понижают температуру их замерзания и повышают температуру плавления.

За последние годы ученые нашей страны для повышения коррозионно-защитных свойств смазок разработали вещества (присадки к маслам и смазкам), которые в несколько раз повышают их защитные свойства.

3. К воскообразным смазкам относят вещества, образующие на поверхности изделий полутвердые, воскообразные пленки. Такими веществами служат ланолин, загущенный церезином или полиэтиленом, воски, асфальты. Их наносят на поверхность при температуре плавления смазок или из растворов летучих легко испаряющихся растворителей.

Защитные свойства лакокрасочных покрытий и смазок мы можем наблюдать на следующем опыте: приготовим четыре пробирки с водой, в первую из них поместим железную проволоку, во вторую — железную проволоку, окрашенную масляной краской, в третью — железную проволоку, смазанную вазелином, и наконец, в четвертую — покрытую каким-нибудь лаком. Уже на другой день в пробирке, где была проволока без всяких покрытий, наблюдаем интенсивное ее ржавление — раствор становится буро-коричневым от продуктов коррозии. Более устойчивой будет проволока, покрытая краской или лаком. Значительно хуже предохраняется проволока, покрытая только вазелином.

Наряду с защитой металлов от коррозии путем их покрытия (металлических и неметаллических) за последнее время широко применяют электрохимическую защиту и обработку среды. Если роль покрытий состоит в том, чтобы изолировать поверхность металла от влияния внешней среды — водяного пара, кислорода, различных газов и т. д., то роль обработки среды заключается в удалении из нее веществ, вызывающих коррозию, или внесении в среду веществ, замедляющих коррозию.

Электрохимическая защита сводится к превращению металлического изделия при электрохимической коррозии в катодный электрод, чтобы прекратить процессы, ведущие к его разрушению.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА

Из коррозионных разрушений металла мы наиболее часто встречаемся с ржавлением. Борьба с ржавлением железа и изделий из него имеет наибольшее значение в народном хозяйстве.

Римский философ и естествоиспытатель Плиний Старший писал, что ржавление проклятием ложится на железо. Поэтому недаром еще в глубокой древности люди пытались найти средства борьбы с ним. На первый взгляд процесс ржавления как будто прост и понятен, однако при более глубоком его изучении оказывается, что это довольно сложный химический и электрохимический процесс. Металл при погружении в воду, водные растворы солей, кислот и щелочей и других жидкостей частично переходит в раствор. Скорость перехода металла в раствор зависит от его химической природы, строения кристаллической решетки, а также от той жидкости, в которой он находится. Возможность перехода металла в раствор обуславливается энергией, которую нужно затратить для того, чтобы вырвать ион-атомы металла из кристаллической решетки.

Источником этой энергии, способствующей переходу металла в раствор, является энергия гидратации. При переходе ион-атомов в раствор на поверхности металла остается избыток электронов, которые сообщают металлу отрицательный заряд. Избыточные электроны в металле, сообщаящие поверхности металла отрицательный заряд, притягивают перешедшие в раствор положительно заряженные ионы. По мере перехода ион-атомов металла в раствор количество отрицательных зарядов на поверхности металла увеличивается и сила взаимодействия между электронами и ионами настолько возрастает, что переход металла в раствор в виде ионов замедляется, а затем совсем прекращается. Между поверхностью метал-

ла и раствором возникает разность потенциалов, или, как говорят, скачок потенциалов. Однако если ион-атомы металла, перешедшие в раствор, удалять от поверхности металла и таким образом нарушить электростатическое равновесие между металлом и раствором, то металл будет непрерывно растворяться. Свойство металлов переходить в данной среде в раствор в виде ионов условно назвали упругостью растворения. Одни металлы, как натрий, магний, цинк и др., обладают большой упругостью растворения, а другие же — золото, серебро, платина — очень малой. Металлы, обладающие большой упругостью растворения, называются благородными в отличие от благородных, обладающих малой упругостью растворения.

Как можно измерить упругость растворения металлов? Об этом можно судить по величине электродных потенциалов, которые возникают при погружении металла в раствор его соли, например когда цинк опускают в раствор хлорида цинка. Однако скачок потенциала на границе металл — раствор будет зависеть не только от упругости растворения, но и от концентрации раствора соли.

Условно за значение нулевого потенциала, как бы эталона, принят потенциал нормального водородного электрода — это тот потенциал, который будет иметь электрод из платины, насыщенный водородом под давлением в $0,1 \cdot 10^6$ н/м² и погруженный в раствор с концентрацией водородных ионов, равной единице¹.

Для измерения потенциалов металлов по отношению их к нормальному водородному принято брать одноразовые растворы, т. е. такие растворы, в которых 1 г/эке соли растворен в 1 л растворителя. Такие потенциалы металлов получили название нормальных электродных потенциалов или стандартных. Чем больше положительно заряженных частиц, т. е. ионов металла, посылается в раствор, тем больше скачок потенциала, который устанавливается между раствором и металлом.

¹ Скачок потенциала между металлом (твердой фазой) и электролитом (жидкой фазой) не может быть измерен, но можно измерить электродвижущую силу (э. д. с.) гальванического элемента, состоящего из данного металла в электролите (электрода) и электрода, потенциал которого принят условно за нуль. Значение э. д. с. такого элемента принято называть потенциалом электрода, в частности электродным потенциалом металла.

Таблица 4

Ряд электродных потенциалов

Металл	Потенциал, в	Металл	Потенциал, в
Золото	+1,70	Кобальт	-0,270
Платина	+1,20	Кадмий	-0,402
Серебро	+0,799	Железо	
Ртуть	+0,798	($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$)	-0,441
Медь	+0,340	Железо	
Водород	0,000	($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$)	-0,036
Свинец	-0,126	Цинк	-0,763
Олово	-0,140	Алюминий	-1,660
Никель	-0,230	Магний	-2,380
		Натрий	-2,713
		Калий	-2,290

По величине электродных потенциалов металлов в растворе их солей судят об упругости их растворения. Для различных металлов величины потенциалов будут неодинаковые, так как упругость растворения сильно меняется в зависимости от природы металла и строения его кристаллической решетки.

Все металлы можно расположить по величине электродных потенциалов в ряд, который приведен в табл. 4. Этот ряд, как мы видим, начинается благородными металлами — золотом, платиной — и кончается активными металлами — натрием и калием, у которых упругость растворения настолько велика, что они бурно растворяются в воде, разлагая ее с выделением водорода.

Рассмотрим этот ряд. Потенциал золота, платины и других металлов по отношению к нормальному водородному является положительным, обозначается знаком плюс (+); значит, поверхность металла заряжена положительно. Почему же в одонормальном растворе своей соли металл приобретает положительный заряд? Ведь это может быть только в случае, когда ион-атомы не переходят в раствор в виде ионов, а, наоборот, положительные ионы, находящиеся в растворе, выделяются на поверхность металла. Для благородных металлов это так и получается. Они в одонормальных растворах своих солей практически не растворяются. Действительно, благородные металлы не корродируют в воде, во влажной

атмосфере и в определенных концентрациях своих солей. Железо в этом ряду занимает среднее положение между благородными и активными металлами. Его потенциал равен $-0,441$ и находится ближе к типичным активным металлам, т. е. поверхностные ион-атомы железа переходят в раствор в виде ионов.

Поставим вопрос так: обладает ли кусок металла, например стали, во всех своих точках поверхности одинаковой упругостью растворения? Нетрудно ответить на этот вопрос. Исходя из строения металла, мы знаем, что он практически никогда не бывает вполне однородным.

Возьмем железную пластинку и опустим ее в 10-процентный раствор серной кислоты. На отдельных участках мы заметим выделение пузырьков водорода. Это выделение будет незначительным. Однако, если мы предварительно железную пластинку или проволоку обернем медной проволокой и опустим в тот же раствор кислоты, то будем наблюдать более интенсивное выделение водорода. При этом заметим, что водород выделяется только на медной проволоке, а железо будет растворяться.

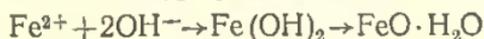
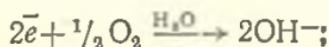
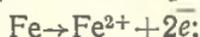
Проведем опыт иначе: пластинку из того же железа обернем цинковой проволокой. В этом случае мы заметим, что пузырьки водорода будут выделяться уже на железе, а цинк будет интенсивно растворяться. Чтобы объяснить это явление, посмотрим на ряд электродных потенциалов, приведенных в таблице 3. Вот о чем говорит нам этот ряд. Медь имеет потенциал $+0,340$, а железо $-0,441$, т. е. в данном случае железо менее активно по сравнению с медью. И поэтому вполне понятно, что оно будет растворяться и служить анодом, а медь катодом.

Рассмотрим другую пару — железо и цинк. Железо, как мы уже говорили, имеет потенциал $-0,441$, а цинк $-0,763$. В этом случае железо более активно, чем цинк. Здесь уже цинк играет роль анода, а железо — роль катода. Железо в контакте с медью ржавеет (растворяется), а в контакте с цинком не ржавеет (не растворяется).

Изложенные здесь электрохимические представления о процессе ржавления железа могут быть распространены на понимание коррозии других металлов. Отличие коррозии одних металлов от других заключается в тех хими-

ческих продуктах, которые получаются в результате ее, потому что образующиеся продукты могут иметь очень существенное значение и оказывать определенное влияние на процесс коррозии. Эти продукты могут дать пленку, нерастворимую в электролите, которая прекращает действие гальванических элементов на поверхности металла, и он перестает растворяться. Как мы уже знаем, кусок свинца, погруженный в серную кислоту, сначала будет растворяться, т. е. давать ионы свинца, которые взаимодействуют с серной кислотой и образуют сульфат свинца, а сульфат свинца нерастворим в серной кислоте. Поверхность металла постепенно покрывается сплошной пленкой, и свинец оказывается защищенным самим же продуктом коррозии.

Мы рассмотрели процесс коррозии железа в растворах электролитов. А как же протекает процесс ржавления в атмосферных условиях? В ржавлении участвуют кислород и вода. Процесс ржавления можно записать следующими химическими уравнениями реакций:



Для этого процесса кислорода в воздухе достаточно (21% по объему). Воды же в атмосфере имеется несравненно меньше. Она в воздухе находится в виде паров. Содержание их в воздухе зависит от погоды, а также от близости данной местности к большим водоемам. Поэтому ржавление железа будет зависеть от количества влаги в атмосфере. Можно создать такие условия, при которых железо десятки лет может находиться в атмосферных условиях, не подвергаясь коррозии. Это может быть в том случае, когда в воздухе мало влаги и он не содержит различных примесей: оксидов серы, углерода, пыли и т. д. Но достаточно в этой местности пройти дождю, как железное изделие, не находящееся в помещении, через несколько часов покрывается ржавчиной. Большое влияние на ржавление оказывают кислоты. Они ускоряют ржавление. Поэтому понятно, что находящаяся в воздухе углекислота — оксид углерода (IV), — постоянно выделяющаяся при дыхании животных и растений, оказывает на ржавление ускоряющее действие. Дым, в

Долговечность (в годах) оцинкованного железа в зависимости от местности

Сельская местность	Морской берег	Слабый промышленный район	Промышленный район
30—35	20—25	15—20	8—10

котором содержится много углекислоты и оксидов серы, если топливо сернистое, а также частички угля оказывают разрушающее действие на железо. Состав воздуха больших городов, в особенности промышленных центров, благодаря наличию фабрик и заводов, выпускающих в воздух много дыма и различных газов, отличается от сельского воздуха. В воздухе сельских местностей ржавление идет значительно медленнее.

В таблице 5 приведены данные долговечности оцинкованного железа в зависимости от местности. Из таблицы видно, что в индустриальном районе процесс ржавления происходит быстрее, чем в сельской местности. Оказывается, «курортные» условия требуются не только для людей, но и для металлов.

Рассматривая процесс ржавления металлов, мы отметили, что если железо находится в контакте с другими металлами, то последние могут сильно изменять скорость ржавления. В одних случаях — контакта железа с медью и оловом — скорость ржавления увеличивается, а в других, когда железо находится в контакте с цинком, кадмием, наоборот, ржавление замедляется или полностью прекращается.

Испытание влияния металлов на коррозию железа можно провести следующим образом: возьмем стальные пластинки, сделаем в них заклепки из меди, свинца, олова, никеля, цинка, кадмия и опустим их в раствор поваренной соли. Для приготовления такого раствора нужно 30 г соли растворить в 1 л воды. Через некоторое время рассмотрим эти пластинки (рис. 52). Пластинки стали с заклепкой из меди, свинца, олова и никеля покрылись толстым слоем ржавчины, сама же заклепка осталась нетронутой. Те же стальные пластинки, в кото-

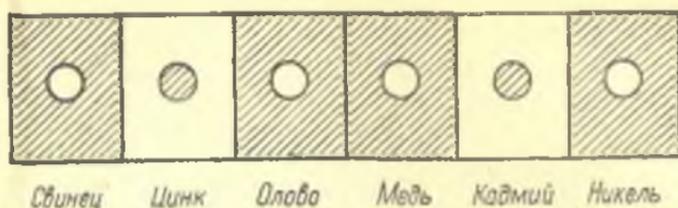


Рис. 52. Влияние различных металлов на коррозию железа при их контакте друг с другом.

рых были заклепки из цинка и кадмия, остались чистыми, т. е. не подверглись коррозионному разрушению. Нетрудно понять, что в первом случае свинец, медь и олово в заклепках играют роль катодов, а железо — анода; цинк и кадмий, наоборот, играют роль анодов, а железо — катода.

Наиболее хорошие результаты получили с заклепкой из цинка, и это понятно, потому что разность потенциалов между цинком и железом довольно значительна. Цинк — менее активный металл по отношению к железу и защищает железо от коррозионного разрушения. Это свойство цинка — предохранять от коррозии железо или другие более активные металлы — широко используют на практике. Этот вид защиты получил название электрохимической. При электрохимической защите один металл защищает другой. Электрохимическая защита такого вида получила название протекторной, а металл, применяемый для защиты, протектора. Но мы знаем, что все технические металлы, в частности стали, неоднородны, т. е. на поверхности стали имеются катодные и анодные участки. Какую роль здесь играет протекторная защита? Ее назначение сводится к тому, чтобы все анодные участки на поверхности металла превратить в катодные. На рисунке 53 дана схема механизма протекторной защиты. Здесь протектор П делает катодными микроанодные участки, и вся конструкция становится катодной. Эффективность протекторной защиты и радиус действия протектора зависят от электропроводности среды и общей разности потенциалов между протектором и металлом,

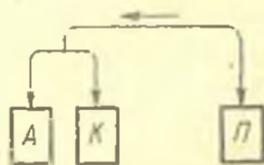


Рис. 53. Схема протекторной защиты.

из которого сделана защищаемая конструкция. Например, в почвах, которые хорошо проводят электрический ток, действие протектора распространяется на большую поверхность, чем в почвах с плохой проводимостью, иначе говоря, радиус действия протектора увеличивается с ростом электропроводности среды, окружающей металлическую конструкцию. Так, например, при использовании цинкового протектора радиус действия в дистиллированной воде равен всего 0,1 см, а в 0,1-процентном растворе NaCl уже 10 см, а в 3-процентном растворе соли 60 см. Эти цифры показывают, что защита протектором в условиях дистиллированной воды вследствие ее малой электропроводности нецелесообразна и, наоборот, она дает хорошие результаты при защите от коррозии в морской воде.

Нетрудно понять, что, чем больше разность начальных потенциалов протектора и защищаемого металла, тем больше должен быть радиус действия протектора. Так, в морской воде, например, для защиты металлической конструкции из стали или дюралюминия при помощи цинковых протекторов принято брать соотношение площади защищаемой конструкции с протектором в интервале от $1/200$ до $1/1000$, т. е. на площадь 1000 м^2 защищаемой поверхности площадь протектора должна равняться 1 м^2 .

Цинк — один из наиболее широко применяемых металлов в протекторной защите. Кроме цинка, для этих целей используют сплавы магния и алюминия. Выбор протектора зависит от характера структуры металла, из которого изготовлена сама конструкция, а также условий, в которых находится данный металл.

Как мы уже сказали, для того чтобы лучше работал протектор, надо, чтобы сопротивление между анодом и средой было минимальным. Несмотря на сравнительную дешевизну, цинковые протекторы имеют тот недостаток, что поверхность цинка постепенно покрывается слоем нерастворимых в воде продуктов коррозии. Эти слои изолируют протектор от окружающего электролита. Этим же объясняется то, что алюминиевые протекторы не находят широкого применения, так как на поверхности алюминия быстро возникает оксидная пленка, которая снижает действие алюминия как протектора. Чтобы устранить этот недостаток, вокруг протектора создают среду, в которой растворяется эта пленка. Рассмотрим, как это

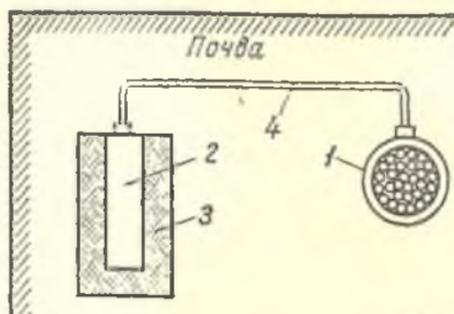


Рис. 54. Схема протекторной защиты кабеля:

1 — кабель; 2 — электрод (протектор); 3 — заполнитель; 4 — соединительный провод.

делают, на схеме протекторной защиты электрического кабеля, находящегося в почве (рис. 54). Кабель соединяют при помощи медного провода, изолированного от влияния почвы, с протектором из цинка. Протектор из алюминия помещают в среду, которую заполняют гидроксидом кальция с небольшим количеством сульфата натрия или калия, а протектор из цинка окружают глиной или гипсовым порошком.

Протекторную защиту обычно применяют для крупных сооружений: нефтехранилищ, танкеров, заводской арматуры, электрических кабелей, находящихся под землей, водопроводных труб.

Каков срок службы протектора? Это имеет большое значение. Если легко сменить протектор для защиты наземных сооружений, то очень трудно заменить его тогда, когда это сооружение находится в почве. Установлено, и это вполне понятно, что срок службы протектора зависит от его массы, электропроводности среды, конструкции анода и др. Так, например, анод массой 10—12 кг может служить 8—12 лет. Это достаточно большой срок, чтобы оправдать расходы, связанные с применением протекторной защиты.

Для ознакомления с влиянием среды на радиус действия протектора сделаем следующий опыт. Приготовим четыре раствора поваренной соли: первый будет 0,1-, второй 0,5-, третий — 1-, а четвертый 1,5-процентной концентрации. В каждый раствор прибавим несколько миллилитров 0,1-процентного раствора красной кровяной соли.

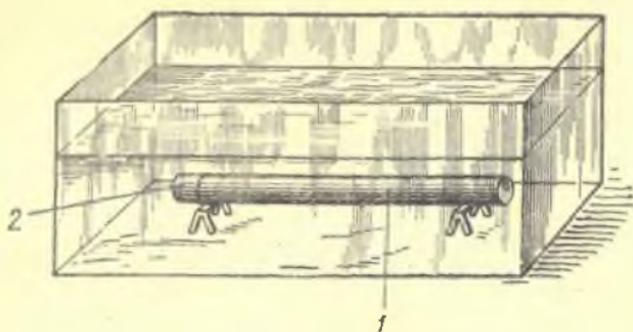


Рис. 55. Испытание действия радиуса протектора:
1 — стальной стержень; 2 — протектор

Растворы готовят таким образом: отвешанное по расчету количество хлорида натрия высыпают в поллитровую колбу, затем в ту же колбу выливают 10 мл 20-процентного раствора красной кровяной соли и дистиллированной воды для заполнения колбы. Раствор перемешивают. В такое же количество водопроводной воды вливают только 10 мл раствора красной кровяной соли. В качестве образца для испытания возьмем стальной стержень длиной 25 см, диаметром 7—8 мм. К одному концу стержня прикрепим кусок цинка или алюминия. Эти металлы будут служить протектором. Протектор, прикрепленный к проволоке, должен быть диаметром тоже 7—8 мм, а длиной 1 см. Таким образом мы получим стальной образец с протектором. Зачистим его наждачной бумагой, промоем в проточной воде и тщательно вытрем фильтровальной бумагой. Возьмем пять ванночек длиной примерно 30 см, нальем в них последовательно в первую дистиллированной воды, а во вторую и следующие приготовленные нами растворы, погрузим в них образцы с протектором и будем наблюдать появление первого синего пятна на стальном стержне (рис. 55). Появление этого пятна указывает на образование турбулентной сини в результате реакции красной кровяной соли с железом, которое перешло в раствор. При помощи этого опыта мы можем убедиться, что синее пятно в дистиллированной воде на стержне появляется на расстоянии 1 см от протектора, в то время как в 1,5-процентном растворе поваренной соли все изделия долгое время надежно защищены от коррозии. Нетрудно сделать вывод, что протекторная защита

нецелесообразна в таких нейтральных растворах, как водопроводная вода.

Протекторную защиту широко применяют для сохранения не только железных, но и бронзовых изделий. Так, например, для защиты кормы и бронзового корабельного винта служат цинковые пластины.

КАТОДНАЯ ЗАЩИТА

Электрохимическую защиту можно осуществлять еще и другим способом. Для этого надо защищаемое изделие сделать катодом. Как же это сделать? Для этого всю поверхность защищаемой металлической конструкции искусственно делают катодом путем наложения электрического тока от какого-либо источника постоянного тока. Анодом же в этом случае служит присоединенный к конструкции электрод. Такого рода электрохимическая защита получила название катодной. Катодную защиту применяют там, где для предохранения металлической конструкции нельзя использовать протекторы, т. е. в условиях не очень агрессивных сред, например для защиты труб газопроводов, водопроводов, нефтепроводов, а также для защиты судов, плавающих в морях.

На рисунке 56 показана схема катодной защиты трубопровода от почвенной коррозии. Постоянный ток от положительного полюса источника тока через провод 3 поступает в анодное заземление 2, из которого переходит в почву, а из почвы ток попадает через дефектные места, щели и обнажения изолирующего покрытия на трубу 1, откуда по проводнику 3 возвращается к отрицательному полюсу источника тока. Почему этот метод широко применяют для

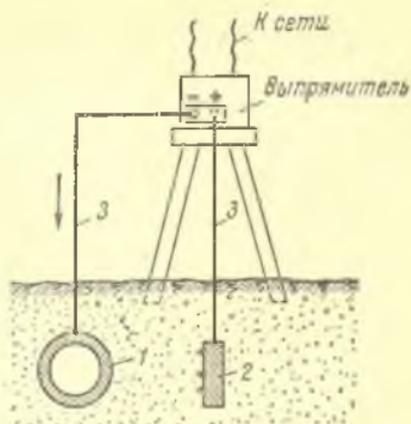


Рис. 56. Схема катодной защиты трубопровода в почве:

1 — труба (в разрезе); 2 — заземление; 3 — соединительные провода.

защиты труб газопроводов, нефтепроводов и других сооружений? Ведь мы знаем, что трубы хорошо изолируют. Однако, как показал опыт, несмотря на хорошую изоляцию, под влиянием почвенных условий в ней всегда могут образоваться те или иные дефекты, и эти мельчайшие нарушения изоляции являются местами, где начинает интенсивно идти коррозия. Какое бедствие может причинить местная коррозия на трубе, можно легко себе представить.

При катодной защите важно, чтобы ток равномерно распределился по всей поверхности металла. Для этого изготовляют специальные приспособления, которые автоматически регулируют плотность тока по поверхности металла.

Кроме того, необходимо, чтобы среда, в которой находится металл, обладала электропроводностью и полностью окружала бы защищаемую конструкцию. В СССР с большим успехом катодная защита используется для газопроводов Дашава — Киев, Саратов — Москва и др. Рассмотрим применение электрохимической защиты на нефтяных промыслах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА МОРСКИХ СТАЛЬНЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СООРУЖЕНИЙ

За последние годы в СССР, особенно в Азербайджане, высокими темпами и в значительных масштабах развивается добыча нефти в море, например нефтепромысловые управления им. XXII съезда КПСС (Нефтяные Камни), Артемнефть, Песчанефть и др. Для добычи нефти в районах, находящихся в море, построено и строится большое количество специальных стальных сооружений, многокилометровых эстакад, площадок, сооружаемых вдоль эстакад, индивидуальных оснований, на которых размещены все объекты промысла. Морские эстакады, представляющие собой многопролетные мостовые сооружения на гибких опорах, — сложное гидротехническое сооружение, на котором размещены связанные между собой автомобильной и пешеходной дорогами все объекты морского нефтепромысла. На рисунке 57 приведена фотография морской нефтепромысловой эстакады. На площадках расположены буровые вышки, нефтесборные пункты, насосные станции, парки товарных резервуаров и другие подсобные пред-



Рис. 57. Вид морской нефтепромысловой эстакады.

приятия морского нефтепромысла. Кроме того, на площадках в открытом море, не связанных эстакадой с берегом, созданы жилые поселки, а также культурно-бытовые и административные здания (рис. 58).

Транспортировку нефти из морских нефтепромыслов в настоящее время осуществляют в основном морские нефтеналивные суда. В перспективе транспортировка нефти предусматривается при помощи подводных трубопроводов, соединяющих, например, Нефтяные Камни с Апшеронским полуостровом.

Одной из важнейших проблем в области добычи нефти в море является долговечность создаваемых стальных сооружений. Поэтому для морских нефтепромыслов весьма важна борьба с коррозией стальных сооружений. При этом особое внимание должно быть уделено сохранности стальных свай, так как последние представляют собой опоры для всех морских сооружений, а на них-то и наблюдаются весьма угрожающие размеры коррозии. На рисунке 59 показан вид незащищенного морского основания, полностью разрушившегося после 15-летней эксплуатации.

Наиболее эффективным, практически удобным и легко контролируемым методом для защиты металлов в морских условиях является электрохимическая (катодная или протекторная) защита. Катодную защиту здесь осуществляют



Рис. 58. Жилой поселок в открытом море.

путем присоединения металлической конструкции (эстакады, индивидуальные основания) к отрицательному полюсу источника постоянного тока (выпрямителя). При этом положительный полюс источника тока соединяют с электродом анодами (железом или практически нерастворимым сплавом), которые помещают в тот же электролит (в море). Отрицательный полюс источника тока, присоединенный к защищаемой конструкции, при наличии внешнего анода катодно поляризует всю защищаемую поверхность и превращает анодные участки коррозионных пар на поверхности защищаемого металла в катодные.

Принципиальная схема катодной защиты подводной части свай морских сооружений изображена на рисунке 60. На этом рисунке стрелками показано направление от положительного полюса источника тока. Он протекает по изолированному проводу через анод в морскую воду. По защищаемому участку ток возвращается к источнику. (Ток в морской воде протекает вследствие переноса ионов.) В результате возникающего электрохимического процесса коррозия защищаемой поверхности прекращается, а аноды постепенно разрушаются.

Протекторная защита — один из возможных методов защиты подводной части морских сооружений от коррозии.



Рис. 59. Коррозионные разрушения свай морского основания в зоне периодического смачивания.

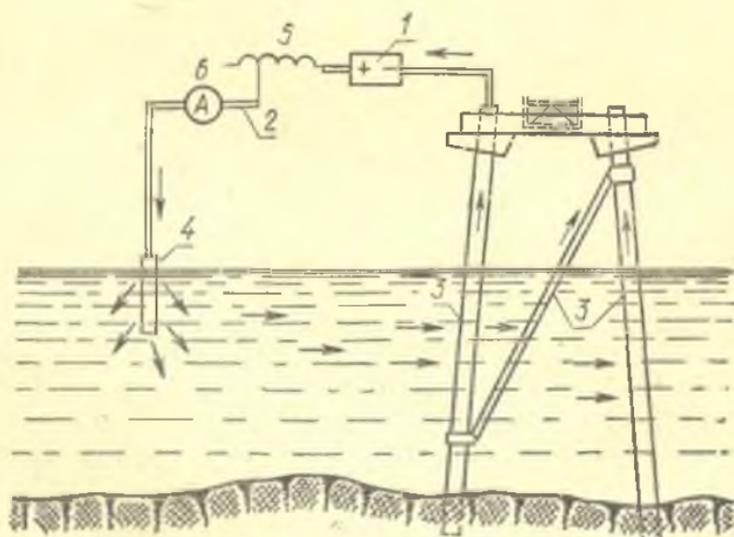


Рис. 60. Принципиальная схема катодной защиты подводной части свай:

1 — источник постоянного тока; 2 — изолированный кабель; 3 — защищаемый участок свай; 4 — анод; 5 — регулировочный реостат; 6 — амперметр.

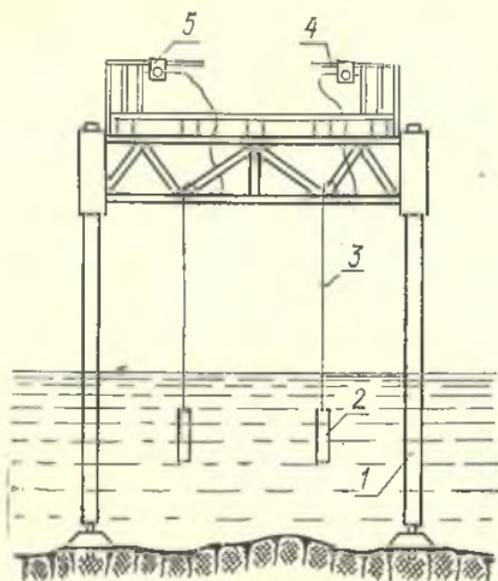


Рис. 61. Принципиальная схема протекторной защиты свай крупноблочного морского основания:

- 1 — сваи (ноги) основания; 2 — протектор;
 3 — каротажный провод; 4 — ограждение основания; 5 — плашечный зажим.

Сущность метода состоит в том, что к защищаемой конструкции присоединяется какой-нибудь другой металл или сплав (протектор), имеющий в данной коррозионной среде более отрицательный (низкий) потенциал, чем сталь, из которой изготовлена конструкция. При этом вследствие возникновения разности потенциалов между протектором и сооружением, по принципу замкнутого гальванического элемента в цепи течет ток и происходит катодная поляризация всей поверхности защищаемой конструкции (рис. 61). Если при этом величина потенциала свай, корпуса корабля и другой конструкции достигнет защитного значения, то наступит полная защита.

Электродный потенциал, токоотдача и электрохимический эквивалент протектора в основном зависят от состава сплава, из которого отливаются протекторы. Эффективность электрохимической защиты в основном зависит от правильного выбора параметров защиты (величины защитной плотности тока и потенциала), подбора материала и

конструкции анода и от правильного решения других конструктивных вопросов электрохимической защиты.

Применяемые электрохимические методы защиты на бакинских морских нефтяных промыслах являются блестящим подтверждением правильности теоретических расчетов ученых¹.

ЗАЩИТА МЕТОДОМ ОБРАБОТКИ СРЕДЫ

Возьмем две железные пластинки и опустим одну в водопроводную воду, а другую в такую же воду, но предварительно хорошо прокипяченную. Вскоре мы заметим, что в водопроводной воде, предварительно не прокипяченной, коррозия наступает быстро, а в прокипяченной воде коррозия долгое время не наблюдается. Если прокипяченную воду полностью изолировать от соприкосновения с воздухом, т. е. от растворения в ней кислорода, то коррозия может не наступить в течение месяцев и даже ряда лет. Следовательно, вода разрушает металл тогда, когда в ней находится растворенный кислород или же какая-нибудь соль. Поэтому воду, которую применяют для котельных установок, предварительно освобождают от кислорода, как говорят, обрабатывают среду.

Но ведь не всегда изделия находятся в воде, они могут находиться в атмосферных условиях или в растворах электролитов. Можно ли обрабатывать атмосферу или растворы, в которых находится изделие, чтобы защитить его от вредного, разрушающего влияния? В настоящее время разработан ряд методов для обработки воды, в которой растворен кислород атмосферы, а также растворов кислот, щелочей, солей. Эти методы эффективны и широко применяются для защиты металлических изделий. Рассмотрим их более подробно.

ДЕАЭРАЦИЯ, ИЛИ ОБЕЗГАЖИВАНИЕ, ВОДЫ

Обезгаживание сводится к удалению кислорода из воды, который заполняет различного рода котлы, трубопроводы и т. д. Для того чтобы ознакомиться с ролью кислорода при коррозии металлов, проведем такой опыт: соберем

¹ Материал для этого раздела и фотографии были любезно представлены проф. А. А. Фархадовым.

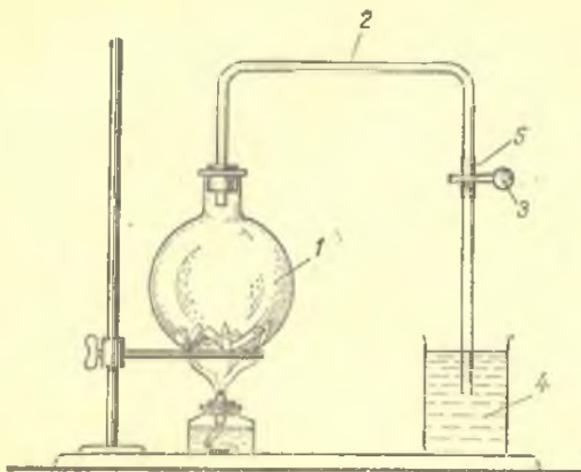


Рис. 62. Поглощение кислорода при нагревании металла.

прибор, как указано на рисунке 62. В колбу 1 насыплем стружки железа или цинка, плотно закроем пробирку пробкой со вставленной стеклянной изогнутой под прямым углом трубкой 2. Трубку 2 соединим каучуком 5 с другой трубкой и опустим ее в стакан с водой 4. Зажмем при помощи зажима 3 каучуковую трубку 5 так, чтобы трубка 2 не соединялась с водой. На газовой или спиртовой горелке нагреем в колбе стружки до образования на поверхности окалины. Отставим горелку и после охлаждения колбы откроем зажим. Вода из стакана будет быстро подниматься по трубке, соединяющей колбу со стаканом воды. Результаты опыта ясны. Кислород, находившийся в пробирке, соединился с металлом и образовал на его поверхности окалину. Вследствие этого давление в колбе уменьшилось по сравнению с внешним давлением и вода в трубке поднялась. Этот опыт еще раз подтверждает роль кислорода в процессе образования оксидных пленок на поверхности металла. Здесь процесс образования пленки идет за счет кислорода воздуха.

Подобного рода опыт сделаем несколько иначе: возьмем две стеклянные пробирки, в одну из них поместим смоченные предварительно в воде железные стружки, уплотним их на дне пробирки так, чтобы при поворачива-

нии пробирки вниз отверстием стружки не высыпались. Обе пробирки — со стружками и без стружек — поместим в воду вниз отверстиями. Уже на другой день вода в пробирке, в которой находились стружки, значительно поднимется, в то время как в пустой пробирке вода будет оставаться на одном уровне (рис. 63). Почему вода поднялась в пробирке с железными стружками, ответить нетрудно. Стружки во влажной атмосфере ржавели, и на процесс ржавления расходовался кислород, содержащийся в воздухе, который находился в пробирке.

Этот опыт, так же как и первый, показывает, что процесс ржавления, так же как и процесс окисления при повышенных температурах, идет с поглощением кислорода. В целях уменьшения коррозии, вызываемой кислородом, растворенным в воде, воду предварительно подвергают освобождению от него, а также, в частности, от таких газов, которые всегда находятся в растворенном виде в воде, как углекислый газ и частично сернистый газ. В настоящее время для удаления из воды кислорода и других газов широко используют специальный аппарат, который называют деаэратором (рис. 64). Деаэратор представляет собой систему трубок, которые нагревают горячим паром, и вода, прежде чем поступить в котельную установку, тонкими струйками омывает поверхность горячих трубок. При этом вода нагревается, а с повышением

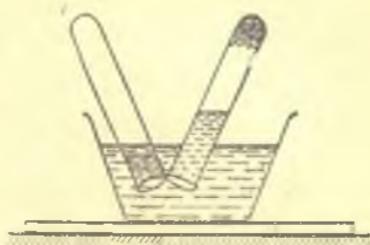


Рис. 63. Поглощение кислорода при ржавлении железных стружек.

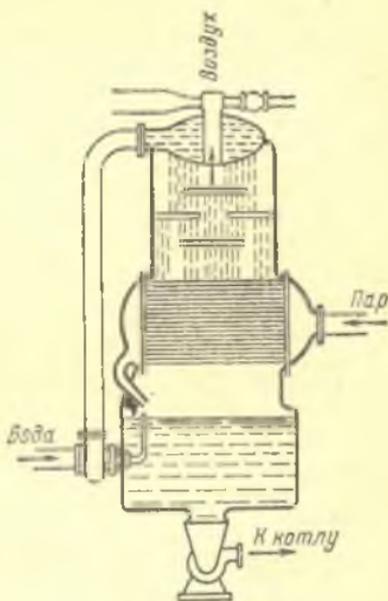
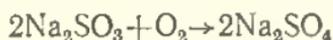


Рис. 64. Схема деаэратора — аппарата для удаления из воды растворенного кислорода.

температуры растворимость газов в воде уменьшается, растворенные газы поднимаются вверх и отсасываются специальным приспособлением. Часто для деаэрации воды применяют и другой, более простой метод. Воду, которую подают в котельные установки, предварительно пропускают через железные стружки. При этом кислород расходуется на коррозию железа, а вода, таким образом, освобождается от кислорода. Используют также химические методы обескислороживания воды. Для этой цели часто в воду добавляют сульфит натрия, который поглощает растворенный в воде кислород:



Иногда к воде, идущей на питание котлов, прибавляют соли аммония. Однако прибавление солей аммония не только не полезно, но чрезвычайно вредно в том случае, когда эта вода будет соприкасаться с медью или сплавами меди. В этом случае аммиак будет способствовать разрушению поверхности медных изделий.

Для обработки среды, содержащей растворы кислот, щелочей и солей, применяют различные методы. Одним из методов является введение в растворы специальных веществ, которые получили название ингибиторов кислотной коррозии.

ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

1943 год — второй год Великой Отечественной войны советского народа против фашистских захватчиков. Все силы ученых нашей страны были направлены на то, чтобы помочь доблестным защитникам фронта одолеть врага. Фронт требовал все нового и нового вооружения, и одним из источников, помимо того что изготовлялось на заводах, было возвращение в строй оружия, выведенного из строя в результате коррозии. Начались поиски быстрых методов очистки металла от коррозии.

Недалеко от Москвы, на одной железнодорожной станции в тупике стояла 25-тонная цистерна. Она ничем не отличалась от сотен других, подобных ей. Но эта цистерна была загнана в тупик, находилась как бы в особом карантине. У железнодорожников имелись основания с недоверием смотреть на эту одинокую цистерну. Цистерна

была залита соляной кислотой, злейшим врагом металла. В истории железнодорожных крушений немало записано тяжелых аварий, вызванных неосторожной перевозкой соляной кислоты, попавшей на рельсы и разрушившей их. Эта кислота в лабораториях хранится только в стеклянной посуде, и до последнего времени она и перевозилась в больших стеклянных бутылках, делавших ее перевозку и хранение очень затруднительным и дорогим. Часто для доставки больших количеств соляной кислоты железные цистерны внутри покрывались натуральным каучуком. Это было дорого, но дело не только в дороговизне, а в том, что каучук не всегда надежно защищал стальные стенки цистерны от коварного врага. Достаточно небольшого изъяна в каучуковой оболочке, и кислота проникала на поверхность металла, разрушала его и выводила из строя цистерну, а самое главное — это грозило разрушением железнодорожного пути. И вот оказалось, первую попавшую обычную цистерну заполнили соляной кислотой, и не какой-нибудь, а 20-процентной. Сорок дней стояла цистерна в тупике, и каждый день ее стенки тщательно осматривали и исследовали. Исследовали кислоту на содержание в ней железа. Сколько дней простояла бы цистерна, представляющая собой гигантскую железную колбу, неизвестно, если бы не помог несчастный случай. Неожиданно протекла цистерна, стенки которой были изолированы каучуком, а груз этой цистерны — соляную кислоту — надо было срочно доставить в Ишимбай (Башкирская АССР). Была создана комиссия, и под наблюдением ее вместо гуммированной обычная цистерна, заполненная 20-процентным раствором соляной кислоты, была направлена в Ишимбай, на нефтяные промыслы Башкирки. Продолжительный путь, тряска, долгое стояние на солнцепеке — все выдержала стальная цистерна, заполненная соляной кислотой. Это путешествие соляной кислоты из одной подмосковной станции до Ишимбая было началом нового метода перевозки кислоты в обычных железнодорожных цистернах.

Почему же соляная кислота, так быстро разрушающая железные и стальные изделия, не разрушила стенки цистерны? Дело в том, что в эту кислоту было добавлено небольшое количество, около 0,8%, особого вещества, которое называлось уникол. Это вещество было разработано и получено группой советских ученых. Здесь уникол играл

роль ингибитора. «Ингибитор» по-русски значит тормозитель, от латинского слова *inhibere* — тормозить. Ингибитор, добавленный в небольшом количестве, задерживал (тормозил) процесс растворения металла в кислоте.

А как кислота? Именяются ли ее свойства? Оказалось, что свойства кислоты в этом случае не изменяются. Для того чтобы ознакомиться с действием ингибиторов, проведем такой опыт — сначала получим ингибитор. Для этого возьмем навеску — 5—10 г из смеси растений: лютика едкого, белены или чистотела, тщательно размельчим эти растения и поместим в колбу, нальем в нее 150—200 мл воды и прокипятим в течение 30—45 мин. После кипячения пропустим раствор через бумажный фильтр или тройной слой марли. Полученный фильтрат выпарим на $\frac{3}{4}$, до получения сравнительно густой желтовато-темной жидкости. Нальем на $\frac{1}{3}$ в две широкие пробирки 20-процентный раствор серной кислоты, в одну пробирку добавим полученного ингибитора в количестве 3—4 мл, затем возьмем две железные пластинки, измерим их поверхность, взвесим¹ и опустим одну из них в кислоту с ингибитором, а вторую без ингибитора. Через 7 дней вынем обе пластинки и взвесим. Таким образом мы узнаем потерю пластинки в чистой кислоте и в кислоте с ингибитором. Зная разницу в массе той и другой пластинок, легко подсчитать защитное действие ингибитора. Это делают по следующей довольно простой формуле:

$$\gamma = \frac{p_0}{p},$$

где p_0 — потери массы пластинки в чистой кислоте, p — в ингибированной.

Таким образом мы узнаем, во сколько раз замедлилось растворение стальной пластинки в ингибированной кислоте. Такого рода замедление получило название ингибиторного эффекта.

Может быть, ингибитор изменяет свойства кислоты? Проверим это. В два стакана нальем 10-процентный раствор серной или соляной кислоты. В каждый из стаканов опустим железную пластинку, добавив предварительно в

¹ Взвешивать следует на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой.

один из стаканов несколько миллилитров полученного нами ингибитора. Бросим в тот и другой стакан с кислотой по кусочку мела. Мы заметим, что мел будет с одинаковой скоростью растворяться как в растворе с ингибитором, так и без него. Следовательно, ингибитор, который мы добавим в кислоту, не изменит свойств кислоты; он действует только на металл, делая его пассивным по отношению к раствору кислоты. Ингибированная кислота сохраняет все свои свойства, нужные химикам, строителям, металлургам, и в то же время не разрушает металл, не портит изделие, которое из него изготавливают. Кислота как бы укрощается по отношению к металлам.

В трудные военные годы советские ученые искали ингибиторы прежде всего не для перевозки соляной кислоты, а для того, чтобы решить важную задачу удаления ржавчины с оружия, в частности с того, которое собиралось на полях сражений. Проблема снятия ржавчины с металла имеет тысячелетнюю историю. Еще дамасские оружейники для снятия окалины и ржавчины пользовались раствором серной кислоты с пивными дрожжами, мукой, крахмалом и декстрином. Уральские оружейники для этого широко пользовались растворами кислот с отрубями или крахмалом, которые они называли «травильными супами».

Ингибиторы, получаемые из растений, в том числе из мучных отрубей, были малоэффективными, поэтому ученые всех стран, в том числе и советские, настойчиво и упорно занимались и занимаются разработкой синтетических ингибиторов, которые были бы более эффективными.

Всегда ли вещества, вносимые в растворы кислот, замедляют растворение в них металлов? Оказывается, имеются такие, которые не замедляют растворение, а, наоборот, ускоряют. Эти вещества называют ускорителями или стимуляторами. Стимуляторы растворения не имеют широкого распространения и применяются тогда, когда с поверхности одного металла нужно быстро снять другой металл.

Часто необходимо освободить поверхность металла от цинковых покрытий, которые частично уже разрушены. Если цинковое покрытие нанесено на сталь, то в этом случае применяют растворы серной кислоты с добавлением в них органических аминов, например диэтилани-

лина и др. Диэтиланилин в сотни раз ускоряет растворение цинка в кислоте и в 10—15 раз замедляет скорость растворения железа. Таким образом, диэтиламин — вещество, которое делает более «агрессивной» кислоту по отношению к цинку и «укрощает» коррозионную активность кислоты по отношению к железу.

Наиболее изученными стимуляторами коррозии железа в кислотах являются нитросоединения, например такое соединение, как нитротолуол, которое ускоряет растворение железа в серной кислоте более чем в 10—15 раз. Ускорители, как и ингибиторы, добавляют в растворы в незначительном количестве, от 0,01 до 1%.

Конечно, наибольший практический интерес представляет исследование замедлительной коррозии. Недаром в этой области ведутся большие работы.

Наряду с ингибиторами применяют вещества, которые также замедляют разрушение металлов только в нейтральных растворах, преимущественно в воде и водных растворах солей. Название этих веществ — пассиваторы. Они вступают в соединение с поверхностными ион-атомами металла, образуя химические соединения. Эти химические соединения покрывают пленкой поверхность металла и таким образом нарушают систему гальванических элементов на поверхности металла. В качестве пассиваторов в нейтральных средах широко применяют растворимые фосфаты, например Na_3PO_4 , хроматы, в частности дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, соду Na_2CO_3 , растворимое стекло Na_2SiO_3 и др.

Как видно из перечня пассиваторов, это неорганические вещества и действуют они главным образом в нейтральных средах. В кислых средах эти вещества, как говорят, не «работают», т. е. не замедляют коррозию. И это вполне понятно. Образующиеся пленки растворимы в кислых средах. К ингибиторам же преимущественно относят органические соединения. Наиболее широко распространены и изучены из них азотсодержащие органические основания, альдегиды, например формальдегид, алкалоиды, белки, серосодержащие органические вещества, а также продукты конденсации альдегидов и аминов, альдегидов и тиосоединений и т. д. Наиболее эффективны смешанные ингибиторы, представляющие собой смесь нескольких веществ.

ИЗМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРАМИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ

Как мы уже знаем, ингибиторы не изменяют свойств кислоты, а изменяют только поверхность металла.

В чем же причина такого чудесного действия ингибиторов? Исследования показали, что различные ингибиторы по-разному действуют на поверхность металла. Одни из них адсорбируются (прочо прилипают) к катодным или анодным участкам и тем самым нарушают действие микрогальванических элементов на поверхности металлов; другие адсорбируются на всей поверхности, изолируя металл от действия кислоты. В некоторых случаях имеет место так называемая химическая адсорбция, при которой вещество (ингибитор) вступает в соединение с ион-атомами металла, причем ион-атомы металла остаются в кристаллической решетке.

Соединения, образующиеся в этом случае, получили название химических поверхностных соединений.

Обычная, или физическая, адсорбция, т. е. такая, при которой на поверхности тела не образуется химических соединений, уменьшается с повышением температуры; поэтому при повышенных температурах защитное действие ингибиторов уменьшается. Но имеются случаи, когда с повышением температуры защитное действие, наоборот, не уменьшается, а увеличивается. Такое увеличение защитного действия ингибиторов с повышением температуры объясняется тем, что при более высоких температурах физическое взаимодействие ингибитора с металлом переходит в химическое, а, как известно, химические реакции почти всегда протекают более интенсивно при повышенных температурах. В этом случае при повышении температуры образующаяся пленка получается более прочной и плотной.

Рассмотрев действие ингибиторов, мы можем уже ясно представить себе, почему для обработки среды требуется столь незначительное количество ингибиторов — от сотых долей до 1%. Ингибитор со средой не взаимодействует. Он взаимодействует только с поверхностью металла, которая по сравнению со всем количеством кислоты является сравнительно небольшой.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Применение водных растворов кислот, в частности серной и реже соляной, для очистки поверхности от ржавчины и окалины известно давно. Этот процесс получил название кислотного травления или просто травления. Сущность травления заключается в том, что металлические изделия, покрытые окалиной, погружают в раствор кислоты. Через некоторое время оксиды металла частично растворяются, частично механически снимаются пузырьками водорода, выделяющегося на металле, и таким образом изделие очищается от окалины. Такой же метод применяется при очистке поверхности металлов от ржавчины.

Однако при травлении, т. е. при растворении окалины и ржавчины в кислотах без ингибиторов, непроизводительно растворяется и сам металл, лежащий под окалиной, образуя так называемый травильный угар.

До первой мировой войны в промышленности в качестве присадок применяли клей, желатину, отходы сахароваренного производства, экстракты древесной и каменноугольной смолы, а также некоторые продукты химической промышленности. Затем стали изготовлять синтетические присадки, т. е. искусственно приготовленные.

Первая присадка в СССР под названием «Антра» была разработана в 1928 г. Она изготовлялась сульфированием антрацена или антраценового масла. В 1932 г. была предложена присадка под названием «КС», изготавливаемая путем сульфирования (обработка серной кислотой) отходов боев: крови и желчи. Надо отметить, что был предложен еще ряд присадок: так, например, сульфошлям, представляющий продукт сульфирования внутренней поверхности кишок животных и др. Наряду с этими присадками были разработаны и другие, но, кроме «КС», ни одна из них широкого производственного применения не получила.

Введение присадок при травлении чрезвычайно важно, так как в среднем непроизводительная потеря металла при травлении чистой кислотой составляет примерно около 3%. Вместе с тем травление без присадки, в частности серной кислотой, создает исключительно тяжелые условия работы в травильном цехе вследствие образования кислотного тумана. Последний получается потому, что выделяю-

Таблица 6

№ опытов	Состав травильного раствора	Температура, °С	Время, в течение которого удаляется окалина, мин	Скорость растворения металла, (г/м ² ·ч)
1	10-процентный раствор HCl без присадки	60	45	28,5
2	10-процентный раствор HCl+0,4% «ПБ-5»	60	50	0,9
3	10-процентный раствор H ₂ SO ₄ +0,4% «КС»	60	50	23,0
4	10-процентный раствор H ₂ SO ₄ +0,2% «ЧМ»	60	55	8,0

щиеся из травильной ванны пузырьки водорода уносят с собой мельчайшие капельки кислоты. В то же время при-менение кислоты без ингибиторов значительно удлиняет общий технологический процесс обработки металла, так как после травления металлу дают вылеживаться в течение не менее 24 ч для выделения водорода, который поглощается металлом при кислотном травлении. Такое поглощение водорода металлом получило название наводороживания. Оно делает металл хрупким. Со временем водород из металла частично удаляется и водородная хрупкость уменьшается. Вот почему изделия после кислотного травления должны, как говорят, «вылежаться». Однако это только в незначительной мере «освобождает» металл от водородной хрупкости.

Присадка «КС», единственная из промышленных присадок, которая широко применялась до 1948 г., была недостаточно эффективна, так как слабо тормозила растворение металла и почти не препятствовала образованию травильного тумана. В 1942 г. группа советских ученых получила новые, высокоэффективные ингибиторы кислотной коррозии, замедляющие растворение в кислоте не только черных, но и некоторых цветных металлов. К числу этих присадок относятся присадки, получившие промышленное применение под названием «ЧМ» для травления в серной кислоте и «ПБ-5» для травления в соляной кислоте.

В таблице 6 приведены сравнительные данные эффективности действия присадок «КС», «ЧМ» и «ПБ-5».

Скорость растворения металла рассчитывалась по убыли в массе пластинок из стали марки 45, поверхность которых предварительно шлифовалась.

Присадки «ЧМ» и «ПБ-5», как видно из данных таблицы, более эффективны по сравнению с присадкой «КС». Кроме того, они значительно уменьшают расход кислоты. Так, при травлении в 10-процентном растворе серной кислоты с 0,4% присадки «КС» расход кислоты для стали марки 45 равен 83,3 г кислоты на 1 м² окалина, а с присадкой «ЧМ» только 43,1 г, т. е. примерно в два раза меньше. Вместе с тем, как это указывалось, присадка «ЧМ» значительно улучшает условия работы в травильных цехах, в то время как при травлении с присадкой «КС» кислотный туман не уменьшается. Присадка «КС», как и почти все присадки, упомянутые выше, пригодна только для серной кислоты.

По нашим данным, травление целесообразнее проводить в растворах не серной кислоты, а соляной (с присадкой «ПБ-5»), так как в последней процесс травления при 40° С для углеродистой стали марок 20 и 45 идет быстрее, чем в этих же условиях в серной кислоте, и потери металла значительно меньше. Травление с присадкой «ЧМ» предохраняет металл от так называемого перетрава, связанного с наводороживанием, что позволяет производить глубокую холодную обработку металла.

Применение присадки «ЧМ» не только экономит серную кислоту и металл, предохраняя его от травильной хрупкости, но и оздоравливает условия работы. Она состоит из двух компонентов: регулятора травления *P* и пенообразователя *П*. Последний образует на поверхности травильной ванны слой пены, препятствующий возникновению кислотного тумана.

Использование травильных присадок значительно удешевляет и самый процесс подготовки металлов к дальнейшей обработке.

НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Лучшее — враг хорошего, говорит пословица. Поэтому после получения синтетических ингибиторов кислотной коррозии начались поиски новых, более эффективных замедлителей не только для соляной, серной, но и азотной кислоты.

Различными авторами предложены сотни новых веществ в качестве новых травильных присадок. Что же нового в этих предложениях? Почему ингибиторы «ПБ-5» и «ЧМ» следует заменить другими?

Недостатком ингибитора «ПБ-5» — продукта конденсации анилина с уротропином — является то, что он «работает» только при температуре до 60 °С, а выше этой температуры его ингибирующее (тормозящее) действие снижается. Второй его недостаток заключается в том, что он в присутствии солей железа начинает выпадать из раствора кислоты в виде хлопьев (коагуляция), и, наконец, ингибитор «ПБ-5» плохо тормозит растворение металла, в частности стали, в концентрированных растворах соляной кислоты.

Оказалось, что если при синтезе ингибитора вместо анилина взять бензиламин, например: бензиламина 500 г и уротропина 107 г, то при нагревании в течение 2 ч при температуре 150 °С получается вязкое, желтоватого цвета вещество. Этот новый ингибитор для соляной кислоты получил название «БА-6». Ингибитор «БА-6» хорошо растворяется в растворах кислот, не выпадает в осадок в присутствии солей железа. Он намного эффективнее ингибитора «ПБ-5» в концентрированных кислотах. На рисунке 65 приведен график, где на оси ординат указывается скорость растворения малоуглеродистой стали в граммах с квадратного метра в час $[г/(м^2 \cdot ч)]$, а на оси абсцисс — концентрация кислоты. Как видно из этого графика, скорость растворения металла с повышением концентрации кислоты резко возрастает. В присутствии ингибиторов «ПБ-5» и «БА-6» в 10-процентных растворах кислот тор-

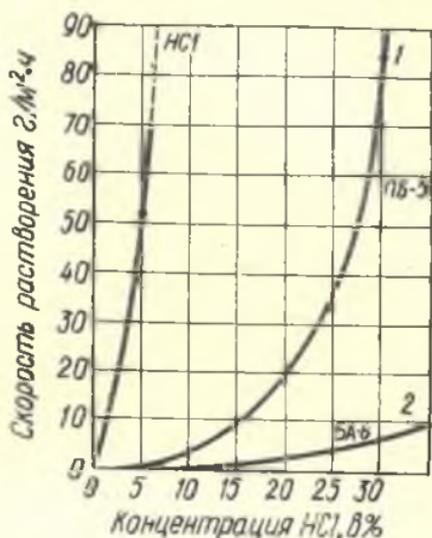
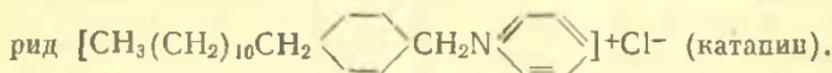


Рис. 65. Зависимость скорости растворения стали от концентрации кислоты при 20 °С:
1 — в присутствии ингибитора ПБ-5;
2 — в присутствии БА-6.

можение растворения почти одинаково. Однако с повышением концентрации кислоты до 30% «ПБ-5» незначительно замедляет реакцию растворения металла, в то время как ингибитор «БА-6» замедляет эту реакцию в сотни раз.

Хорошие результаты получают и с другим новым ингибитором, который получил название катапина. Его получают конденсацией парадодецилбензилхлорида с пиридином при температуре 80°C в течение 8 ч. В результате конденсации образуется парадодецилбензилпиридиний хлорид



Катапин хорошо растворяется в воде и растворах кислот. Он сильнее тормозит растворение металла, чем «ПБ-5», обладая теми же свойствами.

Катапин — чудесный ингибитор. Он тормозит растворение стали не только в растворах соляной, но и серной и фосфорной кислот. Замечательно, что его ингибиторный эффект в серной кислоте сильно увеличивается, если добавить к нему до 0,1% иодида калия. Так, в 5 н. растворе (245 г кислоты в 1 л раствора) скорость растворения стали без ингибитора при температуре 100°C равна 673 г/(м²·ч), при добавлении 0,5% катапина она снижается до 0,187 г/(м²·ч) (уменьшение в 3340 раз), а при добавке к катапину 0,08% иодида калия она уже равна только 0,086 г/(м²·ч), т. е. ингибитор уменьшает растворение металла в 7000 раз.

Катапин применяют для защиты металла при добыче нефти. Дело в том, что в нефти, находящейся в недрах земли, содержатся серосодержащие продукты, а над нефтью, как правило, всегда находится слой воды, содержащей различные водорастворимые соли и газы. Эта смесь вызывает сильную коррозию шахтного оборудования. Добавки в небольших количествах катапина повышают коррозионную стойкость металла.

Для травления углеродистых и низколегированных сталей в соляной и серной кислотах и их смесях при 100°C, для перевозки и хранения соляной кислоты (в том числе абгазной) в стальных емкостях, при кислотных промывках теплосилового оборудования, при соляно-кислотных обработках нефтяных скважин, как регулятор травления алюминия и цинка, применяется недавно осво-

енный промышленностью ингибитор под названием ПКУ-К. Этот ингибитор является продуктом конденсации уротропина.

ПКУ-К — пастообразный продукт, нерастворимый в воде и хорошо растворимый в концентрированных кислотах, ПКУ-К имеет преимущества перед многими другими ингибиторами (в том числе перед катапином): нечувствителен к ионам Fe^{3+} (ингибитор стабилен во времени в кислотах любой концентрации в присутствии солей железа), обладает высоким защитным действием в интервале температур до $100^{\circ}C$; ПКУ-К не тормозит процесса растворения окалина и других растворимых в кислотах отложений; имеет одинаково высокое защитное действие как в соляной, так и в серной кислоте, полностью исключает наводороживание металлов. При травлении металлов он вводится в кислоту в количествах 1—3 г на литр раствора.

Паряду с этими новыми ингибиторами для кислот имеются и другие, которые еще не освоены промышленностью.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ

В практике иногда важно не замедлить, а ускорить химическую реакцию. Скорость химических реакций различна. Например, она практически равна нулю при окислении оксида серы (IV) (сернистого ангидрида SO_2) до оксида серы (VI) (серного ангидрида SO_3) при обычных условиях. Однако в присутствии платины или оксида ва-

Таблица 7

Ингибитор	Процентная концентрация	Ингибиторный эффект при температуре, $^{\circ}C$			
		20	40	60	80
ПБ-5	5	51,12	22,0	126,0	13
БА-6	5	46	19	93	23
ПБ-5	10	58	28	55	28
БА-6	10	51,6	34,8	161	60

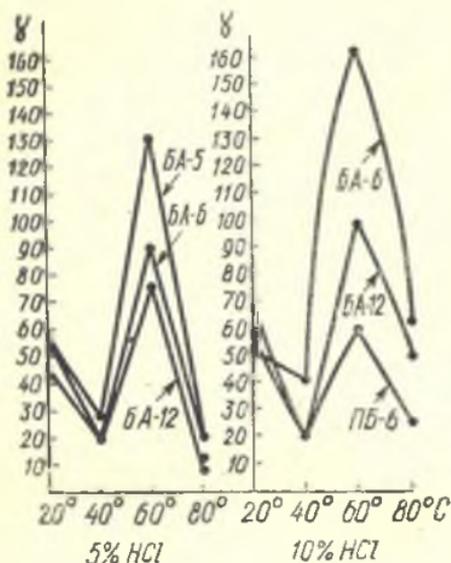


Рис. 66. Температурный максимум ингибиторного действия.

новлено, что ингибиторы «ПБ-5», «БА-6» и катапин дают наибольший ингибиторный эффект (γ), т. е. проявляют наибольшее торможение, при температуре 60 °С. На рисунке 66 приведен график, показывающий эту закономерность. Интересно отметить, что величина максимума ингибиторного эффекта зависит и от концентрации кислоты (табл. 7).

Действительно, из приведенных данных следует, что максимальный ингибиторный эффект (замедление) для ингибитора «БА-6» при 60 °С в 5-процентном растворе соляной кислоты равен 93, а в 10-процентном — 161, в то время как у «ПБ-5», наоборот, он больше в 5-процентном растворе (126) и почти в 3 раза меньше в 10-процентном.

Влияние температуры на ингибиторный эффект выражается уравнением

$$\gamma = \frac{p_0}{\rho} \lg(60 - t),$$

где p_0 — скорость растворения в кислоте без ингибитора, а ρ — с ингибитором.

Эта закономерность имеет большое практическое значение, так как, зная ее, можно подбирать соответствующую

надия (V) реакция протекает быстрее. Как вам известно, эти вещества называют катализаторами. Оказывается, что для каждого катализатора имеется определенная температура, при которой катализатор наиболее эффективен.

Ингибиторы или, как их иногда называют, замедлители, тоже, оказывается, имеют так называемый температурный максимум, т. е. определенную температуру, при которой достигается наибольшее торможение. Автором этой книги было уста-

щие температуры для обработки металла. А можно ли сдвинуть этот максимум? В практике иногда необходимо защищать металл и при температурах выше 60°C. Оказывается, этот максимум можно сдвинуть, бери не один ингибитор, а их смеси, например катапин с иодидом калия.

Серную и соляную кислоты в больших количествах применяют для химической очистки стали от ржавчины и окалины. Для этой цели ингибиторы, добавляемые в кислоты, не должны замедлять растворение ржавчины и окалины, замедляя растворение основного металла. Оказывается, что некоторые вещества замедляют растворение не только металла, но и оксидов (ржавчины и окалины). Конечно, такие ингибиторы малопригодны для целей химической очистки металла, хотя они и хорошие замедлители предварительно очищенного металла от ржавчины и окалины.

ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ И ЕЕ УСТРАНЕНИЕ

Растворение металла в кислоте связано с выделением водорода. Сначала он выделяется в виде атомов, а затем атомы образуют молекулы. При выделении часть атомного водорода проникает в решетку металла, ослабляет силы сцепления ион-атомов металлической решетки и делает ее менее прочной, металл теряет пластичность, становится хрупким. Такую хрупкость называют водородной хрупкостью или перетравом.

Наряду с перетравом на поверхности металла иногда образуются вздутия, так называемые травильные пузыри. Вздутия, или травильные пузыри, получаются тогда, когда внутри металла имеются микроскопические тре-

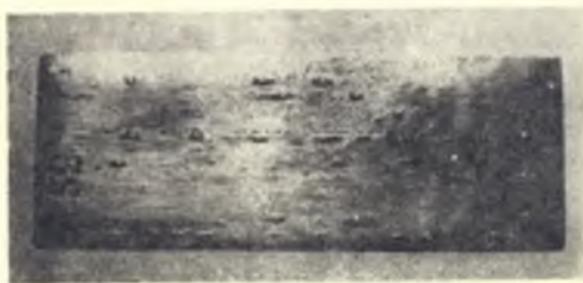


Рис. 67. Образование травильных пузырей.

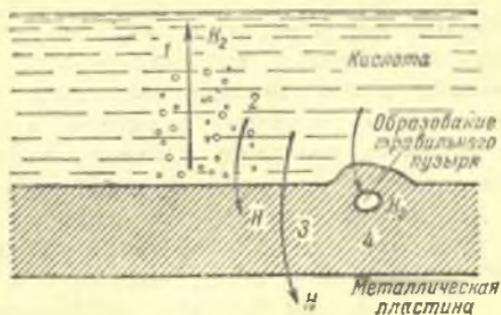


Рис. 68. Схема диффузии водорода при растворении стали в кислотах.

шины или посторонние частицы. Здесь атомы водорода начинают превращаться в молекулярный газ, скопление которого в небольших участках вызывает огромной силы давление. Под напором этого давления металл на отдельных участках расширяется и возникают на участке вздутия, так называемые травильные пузыри. На рисунке 67 приведена фотография пластинки, на поверхности которой образовались травильные пузыри.

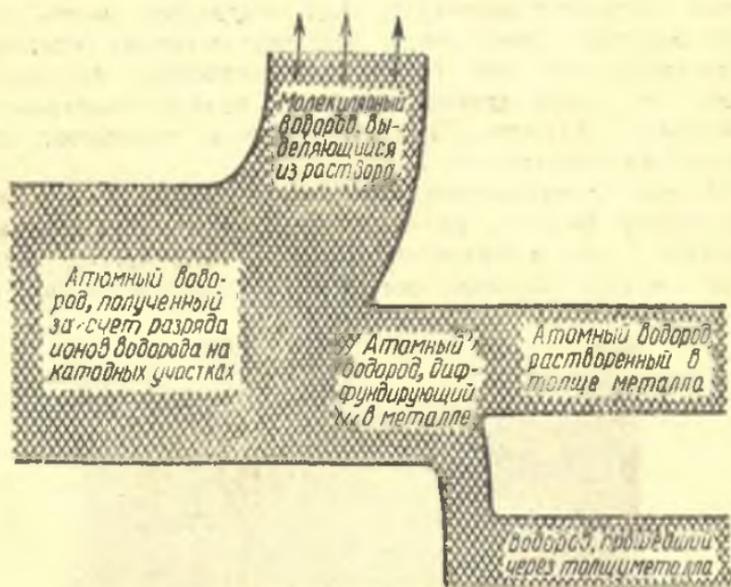


Рис. 69. Схема распределения водорода, образующегося при разряде ионов водорода на поверхности стали в электролите.

Если нет благоприятных условий для образования водорода, то пузыри при наводороживании могут и не возникнуть. В этом случае атомный водород постепенно заполняет металлы и при длительном травлении начинает проникать, или, как говорят, диффундировать, через толщу металла. Скорость диффузии через металл зависит от условий травления.

На рисунке 68 схематически изображен процесс травления металла в растворе кислоты. Здесь стрелка 1 показывает выделение молекулярного водорода в виде пузырьков газа; стрелка 2 указывает процесс абсорбции атомов водорода металлом, т. е. процесс поглощения атомного водорода металлом, и стрелка 3 процесс диффузии — выделения водорода на обратной стороне стальной пластинки, соприкасающейся с кислотой. На рисунке 69 дана схема распределения выделяющегося при растворении стали водорода.

С диффузией водорода можно познакомиться на следующем простом опыте. Возьмите цилиндр в виде стакана из углеродистой стали, плотно закройте его резиновой трубкой,

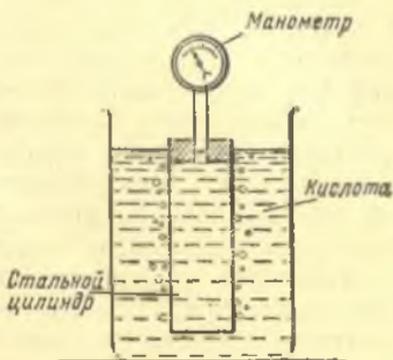


Рис. 70. Прибор для изучения диффузии водорода при травлении металла.

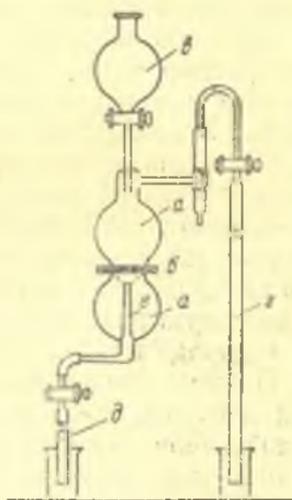


Рис. 71. Схема прибора для количественного определения скорости растворения стали и диффузии водорода через сталь:

а — сосуд; б — воронка; в — стальная пластинка; г — бюретка; д — приемник.

в которую вставлен манометр (прибор, указывающий давление газа), и погрузите стакан в 10—12-процентный раствор серной кислоты (рис. 70). Стенки стального стакана будут растворяться, что сопровождается выделением пузырьков газа — водорода. Через 3—4 часа водород будет диффундировать через стенки цилиндра, что обнаружится по показанию манометра, так как давление газа в цилиндре увеличивается.

Кислотное травление — очень производительный процесс удаления окалины и ржавчины, но при этом металл портится, становится хрупким. Как избежать при травлении наводороживания? Оказывается, что ингибиторы не только замедляют скорость растворения металла, но и почти полностью прекращают наводороживание.

Опыты по исследованию диффузии водорода проводились с растворами кислот концентрации от 1 до 5 н. при температуре $+23^{\circ}\text{C}$ при помощи прибора, схема которого представлена на рисунке 71. Прибор, как видно из рисунка, представляет два сосуда *a* — *a*, которые разделяются стальной пластинкой *b*, подвергающейся испытанию. В верхнюю часть прибора через воронку *в* заливается кислота, которая покрывает поверхность стальной пластинки. В результате растворения стали в кислоте выделяется водород, который измеряют бюреткой *г*. В нижней части сосуда оставляют канал для выхода протиффундированного газа. При растворении металла часть водорода выделяется на верхней части пластинки, другая часть его диффундирует в металл и через некоторое время проходит через пластинку. Количество протиффундированного водорода измеряют бюреткой.

Полученные данные показывают, что скорость диффузии водорода и скорость растворения стали подчинены одной закономерности: оба процесса ускоряются с увеличением концентрации серной кислоты и ростом содержания в стали углерода до 0,9%; оба процесса замедляются при дальнейшем увеличении содержания углерода в металле. Следовательно, скорость диффузии водорода зависит не только от концентрации кислоты, но и от содержания углерода в стали. По мере роста процентного содержания углерода в стали скорость диффузии водорода увеличивается до 0,9%, а когда процентное содержание углерода становится больше 0,9%, начинает постепенно уменьшаться.

Отношение количества протиффундировавшего к образовавшемуся в процессе растворения стали водорода, выраженное в процентах (диффузионное число — D_H), равнозначно во всех концентрациях серной (х. ч.) кислоты для всех марок сталей:

$$D_H = \frac{H \cdot 100}{H_2} (\%),$$

где H — водород, прошедший через металл; H_2 — водород, выделяющийся из раствора в виде пузырьков газа.

Численно диффузионное число D_H для серной кислоты равно 8—10%, т. е. приблизительно $1/10$ доля образовавшегося водорода в процессе травления углеродистых сталей в растворах серной кислоты диффундирует через металл. При растворении сталей в серной кислоте с увеличением ее концентрации скорость диффузии водорода возрастает почти линейно для всех образцов сталей, причем наблюдается прямая связь между скоростью растворения металла и скоростью диффузии водорода, т. е., чем быстрее сталь растворяется, тем больше водорода диффундирует через металл и поглощается им. Казалось бы, это само собой понятно: чем энергичнее идет растворение металла, тем быстрее диффузия, однако это верно только для серной кислоты. Скорость диффузии водорода при растворении сталей в соляной кислоте имеет иной характер: с увеличением концентрации соляной кислоты скорость диффузии водорода через сталь уменьшается.

Следовательно, и отношение количества протиффундировавшего водорода к водороду, образовавшемуся в процессе растворения сталей, резко уменьшается по мере увеличения концентрации соляной кислоты. Величина D_H в данном случае снижается от 20 до 2%, т. е. при растворении сталей в 1 н. растворе HCl диффундирует $1/5$ часть образовавшегося водорода, а при растворении сталей в 5 н. HCl диффундирует уже только $1/50$ часть.

Внесение в растворы серной и соляной кислот различных ингибиторов сильно снижает не только скорость растворения металла, но и количество диффундирующего водорода. Интересно отметить, что не всегда хорошо тормозящие процесс растворения ингибиторы так же хорошо замедляют диффузию водорода. Так, например, слабый ингибитор диэтиланилин $C_6H_5N(C_6H_5)_2$ почти полностью защищает металл от диффузии водорода. Так, при рас-

творении стали марки 20 в 5 н. растворе серной кислоты с добавкой 100 ммоль/л диэтиланилина появление первых количеств водорода на диффузионной стороне образца (пластинки толщиной 1,5—2 мм) наблюдается спустя 5—6 ч от начала коррозионного процесса. Начавшийся процесс диффузии протекает с незначительной скоростью в течение последующих 5—6 ч, а затем совершенно затухает. Несмотря на то что диэтиланилин — слабый ингибитор, он почти нацело прекращает диффузию водорода.

Своеобразная картина наблюдается и при растворении стали в серной кислоте, когда в качестве присадки применяют тиомочевину. Последняя хорошо тормозит процесс коррозии металла, но ускоряет процесс диффузии водорода. Такое поведение тиомочевины объясняется тем, что она в кислой среде подвергается частичному распаду с образованием сероводорода. Присутствие же в травильном растворе минимальных количеств сероводорода вызывает усиленную диффузию водорода. Поэтому судить об эффективности ингибитора только по степени замедления скорости растворения металлов нельзя, так как ингибиторы кислотной коррозии замедляют диффузию водорода и растворение сталей не в одинаковой степени.

Применяемая в настоящее время травильная присадка «ЧМ» в достаточной мере защищает металл от растворения и диффузии водорода. Так, при наличии в растворе серной кислоты 0,2% присадки «ЧМ» диффузия водорода практически прекращается. Большой интерес представляет то обстоятельство, что при введении в раствор травильной кислоты от одной сотой до десятых долей миллимолей на литр ионов сульфидов, коллоидной серы, фосфора и других диффузия водорода в сталь сильно увеличивается.

В приборе (рис. 71) уже в первый час наблюдается появление водорода на обратной стороне пластинки при травлении в растворах соляной и серной кислот с этими добавками, в то время как в чистых кислотах диффузия начинается только через 3—4 ч от начала травления.

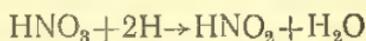
Механизм действия присадок, усиливающих диффузию водорода, достаточно не изучен. Однако открытие этого факта имеет чрезвычайно большое практическое значение при кислотном травлении металла, так как уменьшение диффузии водорода при кислотном травлении резко сказывается на улучшении механических свойств металла.

Необходимо отметить, что травление металла в азотной кислоте имеет некоторые особенности. Процесс растворения стали в растворах азотной кислоты протекает, как в соляной и серной, с выделением водорода. Однако выделяющийся при этом атомный водород восстанавливает азотную кислоту до азотистой. При дальнейшем восстановлении азотистая кислота распадается на оксиды азота и воду, а иногда и на свободный азот и аммиак. В результате этого при растворении стали в азотной кислоте водород не является конечным продуктом газовой среды. Поэтому при травлении железа в растворах азотной кислоты не наблюдается наводороживания. Действительно, опыты по испытанию влияния травления на механическую прочность металла показали, что прочность проволоки до травления в азотной кислоте и после травления не изменяется.

Испытания проводились на специальной машине кручения. Сравнительным показателем прочности явилось число оборотов проволоки, доведенной скручиванием до разрушения. Опыты показали, что до травления в 1,5 н. растворе азотной кислоты и после травления количество оборотов до разрушения не изменилось. Так, до травления проволока выдерживала 16—17 оборотов и после 30 мин травления 15—17 оборотов.

Можно ли замедлить растворение стали в азотной кислоте? Да, можно. Если к 5—6-процентному раствору кислоты прибавить до 0,5% тиомочевины $CS(NH_2)_2$, то растворение стали в ней замедлится в 200—250 раз.

Но вот беда — растворение-то замедляется, но при этом металл наводороживается. В растворах азотной кислоты ингибиторы не только не уменьшают наводороживание, а, наоборот, усиливают его. Почему же так получается? Вспомним, как происходит растворение стали в азотной кислоте. Сначала выделяется атомный водород (а атомный водород очень активен), он взаимодействует с азотной кислотой, превращая ее в азотистую:



Азотистая кислота взаимодействует с металлом, растворяет его и распадается с образованием оксидов азота. При добавлении же тиомочевины в раствор азотной кислоты процесс восстановления кислоты затрудняется, так

Влияние травления проволоки из углеродистой стали
в растворах 1,5 н. HNO_3 на ее механические свойства
(испытание на кручение)

Время травления 30 мин, температура 20 °С

Условия опыта	Число оборотов до разрыва	
	до экстракции водорода	после экстракции водорода
Контроль (до травления)	17,4	17,4
В азотной кислоте	16,5	15,8
В азотной кислоте с добавкой 50 ммоль/л тиомочевины	11,3	16,9

как тиомочевина разрушает получающуюся в процессе травления азотистую кислоту:



Таким образом, часть водорода не расходуется на образование азотистой кислоты. Если это так, то наряду с другими газами должен выделяться и водород. Действительно, анализ выделяющихся газов показал, что больше 80% из них приходится на долю водорода. Следовательно, в этом случае надо ожидать наводороживания металла. Это и было проверено испытанием металла на прочность.

Опыты показали, что при растворении в азотной кислоте, как уже указывалось, количество оборотов до разрушения проволоки 16—17, в то время как при травлении в тех же условиях, но с добавками тиомочевины количество оборотов уменьшалось до 11, т. е. механические свойства металла значительно снизились, что можно объяснить только наводороживанием. Такое предположение можно проверить прямым методом — экстрагированием, т. е. удалением водорода из травленого металла. Действительно, после экстрагирования водорода в течение 3 ч при 180 °С механические свойства металла восстанавливаются почти до свойств контрольных образцов. Полученные данные опытов приведены в таблице 8.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛОВ ОТ РЖАВЧИНЫ

Механические способы удаления ржавчины дробеструйными установками, специальными щетками и гидropескоструей и другим оборудованием требуют больших затрат труда, рабочего времени и в то же время не во всех случаях пригодны. Ржавчину сравнительно легко удалить неорганическими кислотами, которые растворяют ее. Однако этот способ, если не добавлять к кислотам ингибиторов, непригоден, так как кислоты, растворяя ржавчину, одновременно растворяют металл, изменяя размеры, механические свойства обрабатываемых деталей, разрушают поверхность металла, делая ее в дальнейшем легкоуязвимой для коррозии.

Добавление к кислоте ингибиторов замедляет растворение в ней металла, не замедляя в то же время растворения ржавчины. Это делает практически возможным снимать с изделий ржавчину при помощи кислот, не изменяя размеров деталей и не нарушая их поверхности. Очистка от ржавчины при помощи кислот, содержащих ингибиторы, особенно эффективна для мелких деталей. Преимущество такой очистки в этом случае (кроме увеличения производительности труда) — это легкость удаления ржавчины из мелких зазоров, что весьма затруднительно при механических способах очистки.

При помощи ингибированных кислот можно очищать от ржавчины также полированные детали, не разрушая полировки. В этих случаях очистку проводят при условиях, более мягких по сравнению с условиями очистки предметов с неполированной поверхностью, т. е. уменьшают концентрацию кислоты и увеличивают концентрацию ингибитора. Температура имеет большое значение при очистке металлических изделий кислотами, содержащими ингибиторы.

Время, необходимое для очистки изделия от ржавчины, зависит от температуры, степени поражения ржавчиной, от характера поверхности и природы металла. Так, например, в 20-процентной кислоте ржавчину со шлифованной поверхности удаляют за 20—30 мин. Для удаления ржавчины с шероховатой поверхности при глубоком поражении металла в тех же условиях нужно уже 1,5—2 ч.

Обработка кислотами, содержащими ингибиторы, про-

изводится в эмалированных ваннах. Можно также пользоваться деревянными ваннами, покрытыми изнутри слоем битума, пластмассами и др. Иногда погружение в ванну очищаемых предметов невозможно вследствие их больших размеров или нецелесообразно, когда ржавчина покрывает только небольшую часть поверхности. В этом случае очищают предмет путем нанесения пасты, содержащей ингибированную кислоту, или путем наложения тряпок и ветоши, смоченных в кислоте, содержащей ингибитор.

Следует указать, что при действии кислоты на сильно заржавленное железо растворяется только часть ржавчины. Добиваться полного растворения ее нет необходимости, так как ржавчина, оставшаяся на поверхности металла, сильно разрыхляется и легко отстает. Поэтому при промывке изделий водой после травления рекомендуется счистить оставшуюся ржавчину сильной струей воды, пескоструем или щетками. Нерастворившаяся ржавчина оседает в виде шлама на дно травильной ванны.

ИНГИБИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

В настоящее время разработаны ингибированные растворы холодного фосфатирования (В. В. Романов). Одни из них превращают ржавчину стальных изделий в фосфатно-оксидную пленку сложного состава, которая обладает не только большим сцеплением с последующей окраской, но и увеличивает ее коррозионно-защитную стойкость. Изготавливается такой состав путем растворения в воде, где на 1 л воды приходится: фосфорной кислоты — 60 мл, оксида цинка — 25 г, метафосфата натрия — 10 г, гидрофосфата кальция — 0,1 г, гексаметафосфата — 0,01 г, танина — 1 г; 0,05 М раствора буры — 5 мл.

Другой раствор (раствор 331) обладает свойством превращать ржавчину в коррозионнозащитный слой. Этот раствор применяется для консервации стальных изделий на время их хранения до 2 лет. В состав раствора 331 (на 1 л) входят следующие вещества: фосфорная кислота — 120 мл, оксид цинка — 50 г; гексаметафосфат — 0,01 г, гидрофосфат кальция — 0,1 г, танин — 1 г, оксид бария — 0,1 г, бура 0,05 М раствор — 10 мл, фосфат аммония — 10 г.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИРОВАННЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ И ВОДЯНЫХ СКВАЖИН

Ингибированная соляная кислота применяется также для обработки нефтяных скважин. Обработка нефтяных скважин соляной кислотой имеет целью увеличение их производительности и используется в тех районах, где нефть залегает в карбонатных породах. Сущность обработки заключается в том, что соляная кислота, заливаемая в скважину, растворяет известковые породы, в результате чего увеличивается площадь фильтрации нефти (рис. 72). При этом все металлические конструкции и механизмы, в том числе и обсадные трубы, не разрушаются.

За последнее время начинает широко применяться глубокое бурение нефтяных скважин (до 5000 м). На такой глубине температура достигает 150 °С, давление 500—600 атм. Скорость растворения стальных труб при этих условиях, когда скважины обрабатываются соляной кислотой, достигает 2500 г/(м²·ч). Можно ли здесь применить ингибиторы? Ведь, как мы уже знаем, такие ингибиторы, как «ПБ-5», «БА-6», катапин, «работают», т. е. защищают металл, при температурах 60—70 °С. Оказывается, и здесь ингибиторы могут дать достаточно хорошие результаты.

Как было сказано выше, большинство ин-



Рис. 72. Применение ингибированной соляной кислоты для обработки нефтяных скважин.

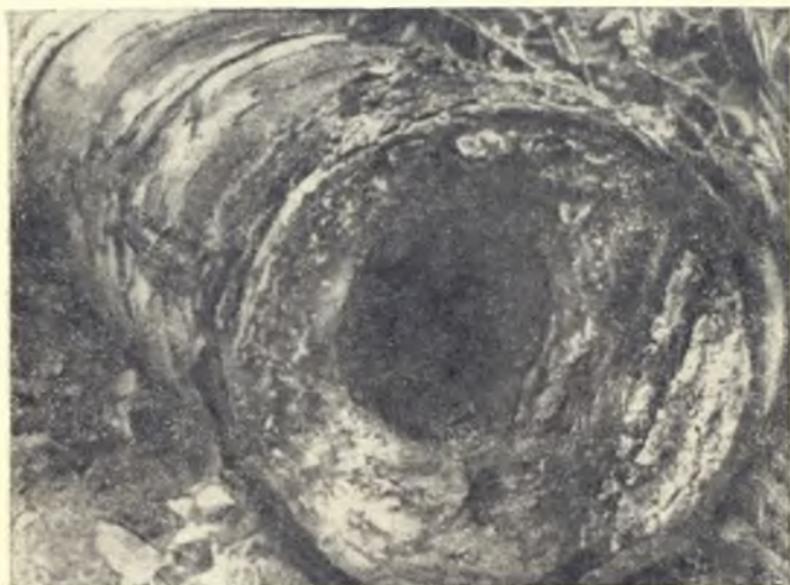


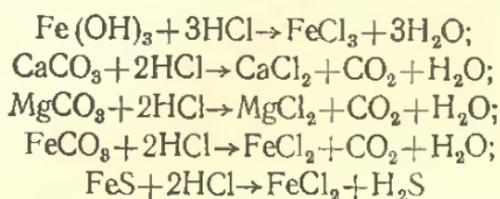
Рис. 73. Участок «заросшей» трубы.

гибиторов кислотной коррозии имеют температурный максимум. Этот температурный максимум, оказывается, можно сдвинуть в сторону более высокой температуры путем применения смесей ингибиторов. Опыты со смесями ингибиторов показывают, что и в условиях высоких температур и давлений можно снизить скорость растворения стали в сотни раз.

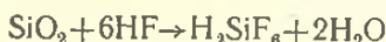
Не менее важное значение ингибиторы кислотной коррозии имеют и в водоснабжении. В Советском Союзе для водоснабжения используют десятки тысяч скважин. Вслед за бурением в них вставляют металлические трубы, обычно из низкоуглеродистых сталей. По мере эксплуатации скважины постепенно «зарастают»: на стенках труб и фильтров откладываются нерастворимые карбонаты и продукты коррозии металла. Такая скважина сначала снижает производительность, а затем совсем выходит из строя. На рисунке 73 приведена фотография «заросшего» участка трубы такой скважины. По этим причинам взамен заросших сооружают тысячи новых, на что тратятся огромные средства. И здесь ингибиторы помогают «оживить» (восстановить) производительность скважины.

Это дает возможность сильно сократить расходы на добычу воды.

Для восстановления скважин их обрабатывают растворами соляной кислоты. Возможные химические процессы, происходящие при взаимодействии кислоты с продуктами, которые закупоривают скважины, можно схематически записать:



Казалось бы, все очень просто: закачать раствор соляной кислоты в скважину, которая переведет нерастворимые осадки в растворимые, и восстановится производительность скважины. Но это происходит ненадолго. Соляная кислота не только очистит стенки труб, но и разрушит их. Вот тут-то и необходимы ингибиторы, которые не препятствуют растворению осадков, почти полностью затормаживают растворение стенок стальных труб. Следовательно, скважины нельзя обрабатывать чистой кислотой, а только ингибированной. Среди отложений встречаются и такие, которые не разрушаются соляной кислотой, как, например, алюмосиликаты, составной частью которых является оксид кремния (IV) SiO_2 . В этом случае в соляную кислоту добавляют до 3% плавиковой кислоты HF , которая, реагируя с SiO_2 , образует растворимые соединения:



Растворимые соли железа (FeCl_2 и др.) при контакте с чистой водой вновь могут выпадать в виде нерастворимых гидроксидов железа и засорять скважину. Чтобы удержать их в растворе, к кислоте добавляют 1—2-процентный раствор ледяной уксусной кислоты, которая образует комплексные соединения с железом, не выпадающие из водного раствора: $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot (\text{OH})_2$. Все эти добавки в кислоту не отражаются на тормозящем действии вводимых в кислоту ингибиторов коррозии стали.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

Если предварительно очищенную от загрязнений блестящую стальную пластинку или гвозди опустить в стакан, заполненный водопроводной водой, то уже через несколько часов наблюдается появление на поверхности металла продуктов коррозии. Но если добавить к воде 0,5-процентный раствор уротропина, образцы будут оставаться блестящими в течение многих месяцев. Уротропин — ингибитор коррозии стали в воде. Применение ингибиторов, которые бы на длительное время замедляли коррозию металла в воде, имеет большое практическое значение. И это не случайно, так как в практике металлические изделия часто соприкасаются с водой. Воду используют для охлаждения двигателей автомобилей, ее заливают в котлы отопительных систем и паровых двигателей. Вода служит балластом речных и морских судов и т. д. Водопроводная и особенно морская вода вызывает сильную коррозию металла. Поэтому ингибиторы и здесь нашли широкое применение. Конечно, ингибиторы для водной коррозии можно использовать только в том случае, когда имеется замкнутый цикл, т. е. объем воды остается постоянным или изменяется незначительно.

Далеко не все ингибиторы в одинаковой мере защищают черные и цветные металлы. В этом можно убедиться на следующем опыте. В четыре стакана наливают воду (на $\frac{3}{4}$). В два из них добавляют 0,5-процентный раствор карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 0,1-процентный раствор нитрата натрия NaNO_2 . В один стакан с водой без добавки погружают стальную, а в другой — медную пластинки. В два других, где к воде добавлены соли карбоната аммония и нитрата натрия, погружают в один стальную, а в другой — медную пластинки. Уже на другой день можно заметить, что сталь в чистой воде (без ингибитора) покрывается ржавчиной, а медь не корродирует. Зато в стаканах с добавлением ингибитора сталь остается без изменения, а медь покрывается некрасивыми зелеными пятнами. Это означает, что выбранный ингибитор, состоящий из двух солей, хорошо защищает сталь, но является врагом меди. Этот ингибитор не только не защищает медь от коррозии, но и вызывает ее, или, как говорят, стимулирует коррозию. Вот почему надо очень умело и со знанием дела применять ингибиторы.

Имеются ли ингибиторы если не для всех, то хотя бы для нескольких металлов? Если в опыте, описанном выше, вместо указанных ингибиторов добавить ингибитор состава: 1,5% бензоата натрия C_6H_5COONa и 0,1% нитрита натрия, — то легко убедиться, что этот ингибитор защищает на долгое время (годы) как железо, так и медь и ее сплавы. Ингибиторы, которые бы защищали все металлы одновременно, мы пока еще не знаем.

ИНГИБИТОРЫ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ (ЛЕТУЧИЕ ИНГИБИТОРЫ)

Если для обработки жидкой среды из нее удаляют газы или вводят различного рода присадки, то в атмосферу, в которой находятся металлические изделия, вводят пары некоторых веществ, жидких или твердых. Вещества, вводимые в атмосферу для замедления коррозии металлов, получили название атмосферных или летучих ингибиторов. К такого рода веществам предъявляют следующие требования: определенное давление пара, возможная адсорбция на поверхности металла и растворимость их в воде (так как на поверхности металла почти в любых условиях имеется тонкая пленка влаги). Обычно в качестве ингибиторов атмосферной коррозии рекомендуют амины жирного и циклического рядов, обработанные углекислым газом или азотной и азотистой кислотами. Все известные ингибиторы такого рода можно разделить примерно на четыре группы: 1) амины, 2) нитриты аминов, 3) сложные органические эфиры карбоновых кислот и 4) карбонаты аминов.

Как правило, все летучие ингибиторы растворимы в воде. Их особенностью является то, что некоторые из них, так же как и водные ингибиторы, защищают только черные металлы, а другие — только цветные металлы. Это объясняется тем, что компоненты летучих ингибиторов при действии на цветные металлы образуют с ними растворимые комплексные соединения, т. е. в этом случае играют роль не ингибиторов, а стимуляторов разрушения поверхности металла. Так, например, амины при действии на медь и некоторые медные сплавы образуют комплексные соли меди, легко растворимые в воде.

Испытания ингибиторов проводят часто следующим образом: предварительно обработанную пластинку или из-

делие (подшипники, игольные изделия и др.) помещают в эксикатор, куда вносят ветошь или вату, смоченную ингибитором, или просто ставят чашечку, наполненную этим веществом. Затем в эксикатор наливают горячую воду и закрывают крышкой. Наблюдения показывают, что уже через два-три дня контрольная пластинка (в эксикаторе без ингибитора) обильно покрывается бурыми пятнами ржавчины и с течением времени ржавление пластинки все усиливается. Опытные же образцы в течение нескольких месяцев, несмотря на то что были покрыты росой, оставались блестящими и ничем не отличались от своего первоначального вида. В том случае, когда испытанию подвергалась пластинка, уже имеющая на своей поверхности коррозионные повреждения, коррозия не развивалась дальше. Следовательно, летучие ингибиторы прекращают уже начавшийся процесс.

Для испытания действия атмосферных ингибиторов поставим сравнительно простой опыт. Возьмем два эксикатора, в каждый нальем понемногу воды, чтобы создать влажную атмосферу. В первый эксикатор подвесим две-три стальные пластинки, предварительно очищенные от следов коррозии и обезжиренные, а во второй поставим фарфоровую или стеклянную чашечку со смесью 1 г карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 1 г нитрита натрия NaNO_2 . Во второй эксикатор, как и в первый, подвесим на стеклянных крючках такие же две-три пластинки. Через три-четыре дня в первом эксикаторе — без ингибитора — пластинки будут покрываться пятнами коррозии, а пластинки в эксикаторе с солями долгое время будут оставаться без изменения. Что же происходит во втором эксикаторе? Здесь карбонат аммония испаряется, увлекая некоторое количество нитрита натрия. Пары карбоната аммония вместе с нитритом натрия растворяются в пленке влаги на поверхности металла и пассивируют его, т. е. создают защитный слой, предохраняющий металл от коррозии.

Наряду с описанными методами применения летучих ингибиторов имеются и другие. Иногда готовые изделия упаковывают в ящики, на дно которых насыпают порошок ингибитора. В настоящее время в практике применяют бумагу, пропитанную карбонатами аминоспиртов. Бумагу слегка высушивают и в нее завертывают изделия. Эта чудесная бумага надежно предохраняет длительное время стальные изделия. Срок действия ингибированной бумаги

можно значительно продлить, если металлическое изделие после обертки ингибированной бумагой завернуть в парафинированную бумагу или целлофан.

Особенно хорошие результаты получают с ингибированной бумагой, пропитанной раствором нитрита натрия и уротропина. Для изготовления бумаги берут насыщенный раствор этих веществ, затем взвешивают определенное количество бумаги с заранее измеренной площадью. Бумагу пропитывают раствором с таким расчетом, чтобы ее масса в воздушно-сухом состоянии увеличилась на 30 г на 1 м² площади бумаги. В такую бумагу обертывают только стальные изделия. Чтобы уменьшить испарение летучего ингибитора, одну сторону ингибированной бумаги покрывают пленкой высокомолекулярных соединений или алюминиевой фольгой и другими подобными материалами.

Очень заманчиво получить ингибиторы, которые бы защищали одновременно с черными и цветные металлы. Интересны результаты опытов по испытанию ингибиторов, которые продолжались в течение 360 суток в очень трудных условиях для металла. В эксикаторы наливали горячую воду, чтобы создать большую влажность; в стаканах на специальных подставках помещали ингибиторы (порошки). Над ингибиторами подвешивали образцы из стали, меди, бронзы, латуни, алюминия и чугуна. Такие ингибиторы, как хроматдициклогексиламмония, защищают почти все испытанные металлы. Из этих опытов следует, что принципиально возможно изготовление ингибиторов или их смеси, которые бы защищали если не все металлы, то большинство из них. Все летучие ингибиторы применяются для защиты металлов в воде.

КАК ДЕЙСТВУЮТ ИНГИБИТОРЫ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Летучие ингибиторы не образуют прочных химических соединений с металлом. Их действие объясняется тем, что ингибиторы растворяются в тонкой пленке влаги, имеющейся всегда на поверхности металла, и тем самым создают защитный слой. Адсорбция ингибитора на поверхности металла, по-видимому, обратима.

Летучий ингибитор не создает прочной пассивирующей пленки на поверхности металла и действует в условиях непрерывного контакта с ним. Так, образцы стальных изделий, находившиеся в атмосфере летучего ингибитора в течение длительного времени, будучи затем помещены в атмосферу водяных паров, теряют свою коррозионную стойкость, правда, несколько медленнее, чем образцы, предварительно не обработанные парами летучего ингибитора. Этим объясняется и то явление, что при применении летучего ингибитора, в частности ингибированной бумаги, совсем не обязателен непосредственный контакт бумаги с металлом, ибо ингибитор действует на расстоянии.

Следует заметить, что при контакте защищенного ингибированной бумагой металла с деревом на этом месте происходит коррозия: древесина выделяет кислые продукты, которые разрушают ингибиторы.

Способы применения ингибиторов атмосферной коррозии в зависимости от их назначения, как мы видели, различны. В одних случаях ими пропитывают ветошь, в других смачивают бумагу, которой после просушки обертывают изделия.

Летучие защитники металлов, или, как иногда их еще называют, атмосферные ингибиторы, достаточно хорошо не изучены. Так, например, в промышленности пока не нашли применения ингибиторы, которые одновременно защищали бы не один, а несколько металлов, находящихся в контакте друг с другом. В лабораторных условиях эта проблема уже решена. Для этой цели применяются смеси веществ, из которых одни защищают черные, а другие — цветные металлы. Такой смесью, например, является смесь аминов и бензотриазола, взятых в определенных соотношениях.

ИНГИБИРОВАННЫЕ СМАЗКИ И МАСЛА

Смазки и масла, которые применяют для защиты металлов от коррозии, часто называют временной защитой, так как через смазку, хотя и медленно, проникают к металлу кислород и пары воды. Некоторые из смазок набухают при действии воды, находящейся в воздухе, и теряют свои защитные свойства. Сами смазки иногда могут вызывать коррозию, потому что под влиянием

воздуха и окружающей среды они окисляются. Возник вопрос: нельзя ли повысить коррозионно-защитные свойства смазок, если внести в них ингибиторы, в частности ингибиторы атмосферной коррозии?

Уже давно для улучшения защитных свойств смазок стали вводить в них мыла металлов — кальция, магния, алюминия. Эти мыла обладают свойством задерживать влагу, не допуская ее к поверхности металла, однако большое количество этих веществ в смазках делают их неустойчивыми. Более надежным способом является введение в смазки и масла ингибиторов. В качестве такого рода замедлителей широко рекомендуются соединения, содержащие азот, например диамиламины, анилин-диэтиламин и другие соединения, содержащие азот и кислород, например этаноламины, аминофенол, и соединения, содержащие серу и азот, например тиоэферы, кетоны, сульфиды и дисульфиды. Большинство из этих соединений растворимы в воде. Пример такого ингибитора карбонат моцэтаноламина.

Идея введения ингибиторов в смазки и масла заключается в том, что влага, которая проникает в смазку, растворяет ингибиторы и на поверхности металла возникает пленка ингибированной воды. А как мы видели раньше, ингибиторы, вводимые в воду, прекрасно защищают металл.

Нерастворимые в смазках и маслах ингибиторы плохо вводятся, поэтому их диспергируют, т. е. раздробляют, и в виде мельчайших частичек вводят в защитные смазки и масла. Но как же их сделать устойчивыми, чтобы эти мельчайшие частицы не объединялись в более крупные? Здесь прибегают к помощи эмульгаторов — веществ, которые удерживают в смазочных материалах ингибиторы в измельченном состоянии. В качестве эмульгаторов применяют соли жирных кислот — мыла (магния, алюминия, цинка, а иногда простое натриевое мыло) или специальные моющие средства ОП-7, ОП-10. При введении эмульгаторов ингибированные смазки и масла не расслаиваются, остаются долгое время стабильными. Имеется много методов для введения ингибиторов в смазочные материалы. Наиболее простым и эффективным является применение ультразвука или специального гидродинамического эмульгатора. Для получения ингибированной смазки или масла в них вводят 1—3% ингибитора и в

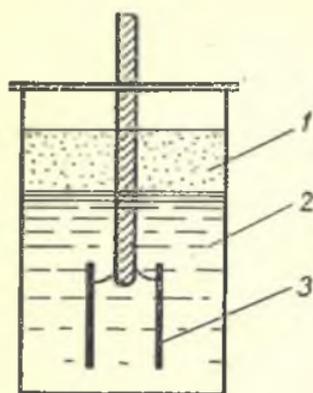


Рис. 74. Ускоренные испытания ингибированных масел и смазок:
1 — слой масла; 2 — вода; 3 — образцы.

на $\frac{3}{4}$ водой. На воду наливают масло, а в другой такой же стакан — ингибированное масло. В тот и другой стаканы погружают по две заранее подготовленные стальные пластинки так, чтобы поверхность их не смачивалась маслом (рис. 74), и оставляют на несколько суток. Через несколько суток пластинки, которые находятся под маслом без ингибитора, покрываются ржавчиной. На поверхности пластинок, находящихся под маслом с ингибитором, коррозии не наблюдается.

Применение ингибированных масел и смазок значительно повышает их защитные действия. Контрольные образцы, которые были обработаны только веретенным маслом без ингибитора, уже через 4 месяца покрылись обильной ржавчиной, в то время как образцы, смазанные тем же веретенным маслом, но с ингибитором, не имеют ни одного коррозионного пятнышка.

Для современных двигателей необходимы масла, которые бы работали при высоких температурах, обладали хорошими смазочными свойствами и не вызывали коррозию деталей двигателя. Для этой цели в масла добавляют различные поверхностно-активные вещества и ингибиторы коррозии. Советские ученые (Ю. Н. Шехтер, С. Э. Крейн и др.) разработали маслорастворимые ингибиторы: АКОР-1 (кальциевая соль нитрованного масла и стеариновой кислоты), АКОР-2 (кальциевая соль

качестве эмульгатора различные мыла в количестве 2—5%. Затем пропускают эту смесь несколько раз через гидродинамический эмульгатор.

Как же проверить коррозионно-защитные свойства этих средств? Для этого можно использовать следующий прием: в вазелиновое или другое минеральное масло (турбинное, веретенное) добавляют 1—2% испытуемого ингибитора и 2—3% натриевого мыла. Тщательно все это перемешивают с помощью быстроходной мешалки. Получается однородная, довольно устойчивая система. Два стакана на 200 мл заполняют

нитрованного масла, стеариновое масло и стеарин), БМП (соль сульфокислоты и мочевины) и др. Ингибированные масла уменьшают износы поршней двигателей и предохраняют их от коррозионного разрушения. Как видите, ингибиторы нашли и здесь широкое применение.

ПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Особое место в защите металлических изделий на период их хранения занимают различного рода полимерные пленочные покрытия. Способы применения пленочных покрытий разнообразны. Станки, сложные установки, машины, автомобильные моторы и т. д. упаковывают герметически в пленку. В объем под пленочным покрытием вносят силикогель (SiO_2), который получается обезвоживанием гидрогеля кремниевой кислоты. Силикогель хорошо поглощает воду, находящуюся в атмосфере, понижая тем самым влажность воздуха в объеме, в котором находится изделие. Мелкие изделия помещают в мешочки с силикогелем, которые затем герметически закрываются. Но этот способ, хотя и прост, не во всех случаях пригоден.

За последние 10—15 лет разработаны и получили широкое применение пластмассовые покрытия, наносимые на поверхность защищаемых изделий. Из них представляют особый интерес съемные полимерные покрытия ЗИП (защитные ингибированные покрытия)¹. В состав этих покрытий входят пленкообразователь — этилцеллюлоза, пластификаторы, минеральные масла и маслорастворимые ингибиторы коррозии металлов. ЗИП представляет гелеобразную массу, которая плавится при температуре 160—180 °С и хорошо растворяется в органических растворителях.

Для защиты изделий от коррозии и механических повреждений ЗИП наносится из расплава путем погружения изделия в расплавленную массу, а для защиты изделия только от коррозии его погружают в раствор ЗИПа или подвергают пульверизации.

Одни из пленочных ингибированных покрытий защищают только черные металлы (сплавы железа); другие,

¹ В разработке ЗИПов принимали участие: И. А. Денисова, Е. З. Земскова, Л. Н. Малинин, Ю. Н. Шехтер, автор этой книги и др.

получившие название защитных ингибированных покрытий — универсальных (ЗИПУ), защищают черные и цветные металлы как отдельно, так и в контакте друг с другом. Различие в их свойствах зависит от природы ингибиторов, вводимых в пленки.

Испытания ЗИПа для защиты радиоаппаратуры показали, что они защищают электровакуумные приборы не только от коррозии, но и от нарушения вакуума, или, как говорят, от «втекания». В таблице 9 приведены результаты испытаний ЗИП-2 и ЗИПУ в специальной камере, при высокой влажности (95—98%) и температуре 40°C.

Для определения степени коррозионных поражений металла здесь применяется условная десятибалльная шкала, в которой балл 10 означает сильное коррозионное поражение, а 0 — отсутствие коррозии. Длительность испытаний — 200 суток (табл. 9).

Как видно из данных этой таблицы, ЗИПУ хорошо защищает черные и цветные металлы.

Как же себя ведут эти пленки при разных температурах? И здесь они выдержали испытание. При температуре +60°C наблюдается лишь некоторое размягчение пленки, а при температуре —60°C некоторое затвердевание.

А как поведут себя эти пленки в разных климатических условиях? Ведь это тоже очень важно, и поэтому пленочные покрытия были испытаны в различных климатических условиях: во влажной и чистой атмосфере (Анапа), влажной и загрязненной (Одесса), жаркой, сухой (Ташкент), в условиях субтропиков (Батуми) и муссонов (Владивосток). Во всех случаях пленки надежно защитили металлические изделия.

Таблица 9

Сравнительные испытания металлов с покрытиями ЗИП-2 и ЗИПУ

Металлы и сплавы	Без покрытия	ЗИП-2	ЗИПУ
Медь	10	10	0
Медь золоченая	0	0	0
Никель (НГ-2)	6	0	0
Латунь Л6-2	5	10	0
Алюминий А-2	5	0	0
Ковар с химической полировкой	7	0	0

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ИНГИБИТОРАМ КОРРОЗИИ

Почему же из известных нескольких тысяч веществ, замедляющих коррозию металлов, практическое применение находят только десятки из них? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим общие требования, которые предъявляются к ним:

1) все применяемые ингибиторы, особенно ингибиторы атмосферной коррозии, должны строго отвечать санитарно-гигиеническим нормам и не иметь неприятного запаха;

2) иметь высокую стабильность против окисления;

3) обладать устойчивостью при перепадах температур;

4) моментально действовать при введении в коррозионную среду;

5) обладать определенным максимумом защитного действия при минимальной концентрации ингибитора;

6) ингибиторы нужно получать на основе дешевого и доступного сырья.

Выбор того или иного ингибитора зависит от природы и особенностей коррозионного процесса. Поэтому наряду с общими требованиями следует определить специальные, в соответствии с условиями работы ингибиторов.

При химической очистке поверхности металлических изделий от окалины и продуктов коррозии (травление металлов) ингибиторы должны удовлетворять следующим требованиям:

1) не влиять на скорость растворения продуктов коррозии (окалины, ржавчины);

2) защитные свойства ингибиторов не должны ослабляться в присутствии ионов Fe^{3+} ;

3) предохранять металл от поглощения водорода (наводороживания и коррозионного растрескивания);

4) практически при использовании ингибиторов в процессе кислотной очистки металлов от оксидов допустимо и даже желательно выделение небольших количеств водорода, пузырьки которого способствуют лучшему отслаиванию продуктов коррозии от поверхности металлов.

В настоящее время для травления углеродистых сталей из ингибиторов, отвечающих перечисленным выше требованиям, применяют в растворах серной кислоты ЧМ,

катапин и др.; в растворах HCl — ПБ-5, БА-6, катапин, ПКУ и пр.

К ингибиторам, применяемым при перевозке кислот в металлических стальных емкостях, предъявляются несколько другие требования:

1) ингибитор должен полностью защищать металл от разрушения;

2) эффективность не должна заметно меняться с температурой, в пределах температурных условий перевозки и хранения кислот;

3) не коагулировать (не выпадать в осадок) в течение достаточно длительного времени;

4) сохранять физико-химические свойства металла, предохранять его от коррозионного растрескивания и не ухудшать его механических свойств.

При перевозке соляной кислоты и при ее хранении рекомендуются ингибиторы ПБ-5 и БА-6, ПКУ и др.

Следует заметить, что некоторые ингибиторы даже повышают механические качества металлов. Например, сталь-20 на воздухе при знакопеременных качаниях выдерживает условно 1000 циклов до разрушения. В растворе серной кислоты без введения ингибиторов — всего 500 циклов, а при добавлении катапина сталь выдерживает около 2000 циклов.

ИНГИБИТОРЫ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Эти ингибиторы делят на летучие и контактные. При применении летучих ингибиторов непосредственный контакт вещества и защищаемого металла не обязателен. Для контактных же ингибиторов необходимо их присутствие хотя бы на части поверхности металлов. При применении как летучих, так и контактных ингибиторов должны выполняться следующие требования:

1) ингибитор должен иметь строго определенное давление пара (летучесть) или являться поверхностно-активным веществом;

2) не изменять ингибирующих свойств при повышении влажности атмосферы;

3) обладать термической устойчивостью. Не подвергаться гидролизу и не разлагаться при возможных колебаниях температуры;

4) необходимо учитывать селективность действия на

различные металлы и сплавы. Это диктуется тем обстоятельством, что один и тот же ингибитор может оказывать на различные металлы не одинаковое и даже противоположное действие. Так, например, нитрит дициклогексиламмония (НДА) — весьма хороший ингибитор коррозии углеродистых сталей, однако он является стимулятором коррозии меди и ее сплавов;

5) в ряде случаев удовлетворение требований защиты металлов достигается подбором смеси ингибиторов.

Так называемые контактные ингибиторы атмосферной коррозии являются поверхностно-активными веществами. Постепенно распространяясь, они покрывают всю поверхность металлического изделия. Летучие, или парофазные, ингибиторы применяют в виде порошков, вводят в бумагу, в пленки и т. п. Контактные, как правило, применяют, пропитывая ими бумагу или ткани. Примерами хороших контактных ингибиторов для углеродистых сталей служат бензоат и адипинат натрия или аммония. Существует также ряд других подобных соединений.

Как правило, все ингибиторы атмосферной коррозии, в том числе и контактные, обладают коррозионно-защитными свойствами в воде и в водных солевых растворах. Дополнительные требования, обусловленные жидким состоянием агрессивной среды, таковы:

1. Эффективность ингибиторов, вводимых в окружающую металл жидкость, должна появляться при их концентрациях от 0,01% до 0,1%.

2. Высокое защитное действие ингибиторов должно сохраняться при изменении температуры как газообразной, так и жидкой фаз.

3. При защите металлов в жидкой среде необходимо, чтобы ингибитор эффективно действовал не только в статических, но и в динамических условиях.

4. При использовании ингибиторов необходимо учитывать химическую природу среды. Так, ряд веществ, тормозящих растворение металла в азотной кислоте, вместе с тем стимулируют наводороживание металлов.

Наводороживание металлов изменяет их физико-химические свойства: уменьшает их пластичность, прочность, твердость и другие свойства. Таким образом, к ингибиторам относятся не все вещества, тормозящие разрушение металла, а только те, которые не только замедляют их разрушение, но и сохраняют их первоначальные свойства.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3		
Часть I Коррозионное разрушение металлов			
Общие свойства металлов и их сплавов	13	Изменение ингибиторами поверхностных свойств металлов	127
Строение металлов	15	Применение ингибиторов кислотной коррозии	128
Классификация коррозии	34	Новые ингибиторы кислотной коррозии	130
Коррозионная стойкость металлов и периодическая система Д. И. Менделеева	57	Некоторые закономерности действия ингибиторов	133
Различные виды коррозии	60	Водородная хрупкость и ее устранение	135
Результаты коррозии	64	Химический метод очистки металлов от ржавчины	143
Часть II Защита металлов от коррозионных разрушений		Ингибированные растворы холодного фосфатирования	144
Выбор методов защиты	72	Применение ингибированных кислот для обработки нефтяных и водяных скважин	145
Очистка металлической поверхности	75	Ингибиторы коррозии металлов в воде	148
Выбор защитных покрытий	80	Ингибиторы атмосферной коррозии (летучие ингибиторы)	149
Оксидирование и фосфатирование	84	Пленочные покрытия	155
Металлические покрытия	86	Требования, предъявляемые к ингибиторам коррозии	157
Металлизация	95		
Неметаллические покрытия	99		
Электрохимическая защита металлов от коррозии	103		
Деаэрация, или обезгаживание, воды	—		
Ингибиторы кислотной коррозии	122		

БАЛЕЗИН СТЕПАН АФАНАСЬЕВИЧ

ОТЧЕГО И КАК РАЗРУШАЮТСЯ МЕТАЛЛЫ

Пособие для учащихся

Редактор *Т. В. Вертоградова*. Художественный редактор *В. М. Прокофьев*.
Технический редактор *М. И. Смирнова*. Корректор *Т. А. Кузнецова*.

Сдано в набор 24/IV 1975 г. Подписано к печати 23/I 1976 г. 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Печ. л. 5. Услов. л. 8,40. Уч.-изд. л. 8,24. Тираж 100 тыс. экз. А 05514.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного Комитета Совета Министров РСФСР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Типография изд-ва «Уральский рабочий», г. Свердловск, пр. Ленина, 49,
Заказ № 260. Цена 22 коп.

