

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА НЕФТЕГАЗОПРОВОДОВ

Монография

*Под общей редакцией доктора технических наук,
профессора Р. В. Агинея*

Москва Вологда
«Инфра-Инженерия»
2020

УДК 621.644.07

ББК 39.71-022

Э45

Авторы:

Агиней Р. В., Александров Ю. В., Никулин С. А., Исупова Е. В.,
Исламов Р. Р., Александров О. Ю., Пак А. Л., Мамедова Э. А.

Э45 **Электрохимическая защита нефтегазопроводов** : монография /
[Р. В. Агиней и др.] ; под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. Р. В. Агиней. –
Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2020. – 736 с. : ил., табл.
ISBN 978-5-9729-0413-6

Раскрыты физические основы коррозии трубопроводов. Подробно рассмотрены все известные на сегодняшний день способы их электрохимической защиты, в том числе с помощью установок катодной защиты, анодных заземлений, протекторной и дренажной защиты; показаны достоинства и недостатки каждого способа, обозначены условия их применения. Уделено внимание вопросам обнаружения блуждающих токов, организации дистанционного коррозионного мониторинга, особенностям защиты трубопроводов в условиях стресс-коррозии и вблизи систем защитного заземления предприятий. Даны формулы для расчёта проектируемых систем электрохимической защиты трубопроводов.

Для специалистов нефтегазовой отрасли, а также научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов нефтегазовых направлений подготовки.

УДК 621.644.07

ББК 39.71-022

ISBN 978-5-9729-0413-6

© Издательство «Инфра-Инженерия», 2020

© Оформление. Издательство «Инфра-Инженерия», 2020

ГЛАВА 1.

ТЕОРИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ МЕТАЛЛА ТРУБ

Краткая историческая справка

Первые письменные упоминания о процессах коррозии имеются еще у Платона (427–347 г. до н. э.). Философы древности пытались объяснить природу в соответствии с абстрактно-умозрительным направлением греческого образа мыслей. Платон определял ржавчину как нечто земное, выделяющееся из металла. Еще и 2000 лет спустя Георг Агрикола в своем крупнейшем минералогическом труде «О природе ископаемых» (1546 г.) придерживался такой же точки зрения: «Железная ржавчина является тем, что выделяется из металлического железа. Железо защищают от этого порока различными изолирующими средствами, например свинцовым суриком, свинцовыми белилами, гипсом, битумом, смолой». Гай Плиний младший упоминал битум, пек, свинцовые белила и гипс как средства защиты железа и бронзы от коррозии. Он сообщал, что Александр Македонский приказал построить в городе Цейгмаре на Евфрате мост типа корабельного трапа из железных цепей. Звенья цепи, поставленные позднее, были поражены коррозией, тогда как прежние остались неповрежденными. Таким образом, высказываемое и теперь мнение, будто бы новое железо хуже старого и более склонно к коррозии, как ни странно, подтверждалось уже в древности.

Пассивная защита труб от коррозии при помощи битумных покрытий применялась еще в античные времена. Древнейшие металлические трубопроводы из меди, бронзы и свинца были часто обмазаны известковым или гипсовым раствором для их защиты от коррозии, герметизации и соединения между собой. Металлические трубы удавалось найти сравнительно редко, потому что ценные металлы после прекращения эксплуатации трубопровода повторно использовали для других целей. Археолог Борхардт нашел в 1907 г. в храме близ пирамиды древнеегипетского царя Сахуры древнейшую металлическую трубу в мире. Она была частью трубопровода длиной около 250 м, предназначавшегося для отвода дождевых вод из двора храма. Трубы из меди лежали в углублении, вырубленном в камне, и были залиты известковым раствором. Возраст трубопровода составляет около 4500 лет.

Лаковые покрытия металла являются восточноазиатским изобретением. Когда португальцы в 1515 г. приехали в Китай, они обнаружили, что производству лака более 2000 лет. Китайский лак представлял собой раствор шеллака в винном спирте. Однако в XVIII веке французы и голландцы безуспешно пытались воспроизвести лакированные изделия с хотя бы приблизительно таким же качеством.

Идея защиты железа и стали от коррозии получила снова повсеместное признание только в XVIII веке. Первые близкие к нашему времени сообщения об окрашивании для защиты от ржавления были опубликованы в Политехническом журнале Динглера в 1822 г.

1.1. Коррозия. Виды коррозионных повреждений

Коррозией металлов (от латинского *corrosion* – «разъедание») называют разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой. При этом под металлом понимают объект коррозии, которым может быть металл или металлический сплав, а под коррозионной средой – среду, в которой происходит коррозия металла.

В некоторых случаях химическое воздействие сопровождается физическим разрушением и называется коррозионной эрозией, коррозионным износом или фреттинг-коррозией. Это определение не распространяется на неметаллические материалы. Пластмассы могут набухать или трескаться, дерево – расслаиваться или гнить, гранит может крошиться, а портландцемент – выщелачиваться, но термин «коррозия» относится только к химическому или электрохимическому воздействию на металлы. Ржавлением называется коррозия железа и его сплавов с образованием продуктов коррозии, состоящих в основном из гидратированных оксидов железа. Цветные металлы могут корродировать, но они не ржавеют.

По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозии (рис. 1.1).

Под *химической коррозией* понимают такое взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекает в одном акте. Это процесс химической реакции, не связанный с перемещением электрических зарядов, т. е. электрический ток в процессе отсутствует. Такая коррозия может происходить в газовых средах или неэлектролитах.

Под *электрохимической коррозией* понимают такое взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окисленной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала. Это процесс, связанный с перемещением электрических зарядов в металле и окружающей среде, т. е. процесс сопровождается протеканием электрического тока. При электрохимической коррозии происходит ионизация атомов металла, т. е. переход ионов металла от узлов решетки кристаллов в коррозионную среду. В отличие от химической коррозии здесь происходят две группы реакций – катодная и анодная.

Подземные металлические трубопроводы подвержены преимущественно электрохимической коррозии.

При электрохимической коррозии на металле одновременно протекают две реакции: анодная (ионизация атомов металла с переходом их в раствор электролита – растворение металла):



и катодная (восстановление окислителя Ox):



где Red – восстановленная форма реагирующего вещества.

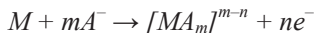


Рис. 1.1. Классификация коррозии трубопроводов

Реакции (1.1) и (1.2) являются сопряженными, связанными между собой балансом электрических зарядов электрохимических процессов: электроны, высвобождающиеся в процессе ионизации атомов металла под действием электролита, переходят к окислителю, который при этом восстанавливается. Следует обратить внимание, что при электрохимической коррозии катион металла вступает в связь не с окислителем, а с другим компонентом коррозионной среды, способным сольватировать катионы, например



или образовывать комплексные соединения



без участия валентных электронов металла.

К коррозии металла (растворению металла) приводит протекание собственно анодной реакции. Если поверхность металла и коррозионная среда однородны, реакции (1.1) и (1.2) протекают с одинаковой скоростью в любой точке поверхности металла, и металл растворяется равномерно.

Коррозия может развиваться с наружной и внутренней поверхности трубопровода.

Различают следующие основные типы коррозии наружной поверхности подземных трубопроводов: подземную коррозию, биокоррозию, коррозию внешним током, коррозию блуждающим током, контактную коррозию. Коррозия внутренней поверхности труб обусловлена преимущественно присутствием коррозионно-активных агентов в транспортируемом сырье: сероводорода, пластовой воды и др.

Подземной называют коррозию металла в почвах и грунтах. Коррозия в почвах и грунтах (рис. 1.2) является наиболее распространенным повреждением магистральных подземных трубопроводов (до 70 % всех выявляемых дефектов).



Рис. 1.2. Характерный вид коррозионных повреждений магистрального длительного эксплуатируемого подземного трубопровода

Биокоррозия – коррозия металла в присутствии микроорганизмов, вырабатывающих вещества, ускоряющие коррозионные процессы.

Коррозией внешним током называют электрохимическую коррозию металла под воздействием тока от внешнего источника, а *коррозией блуждающими токами* – электрохимическую коррозию металла под воздействием блуждающего тока. Механизм воздействия блуждающего тока на участок подземного трубопровода показан на рис. 1.3.

Под контактной коррозией понимают электрохимическую коррозию, вызванную контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите. К контактной коррозии относят *фреттинг-коррозию*, которая возникает вследствие малых вибрационных смещений контактных поверхностей друг относительно друга, если одна из них или обе металлические. Обычно коррозия этого типа сопровождается появлением точечных повреждений на контактирующих поверхностях. Оксиды и продукты истирания металла заполняют повреждения, так что те становятся заметны только после удаления этих продуктов.

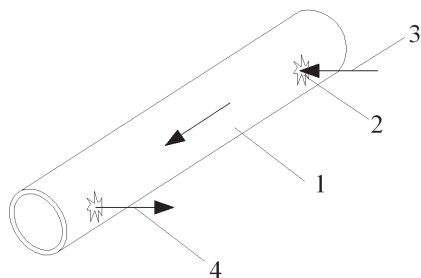


Рис. 1.3. Механизм воздействия блуждающего тока на участок подземного трубопровода:
 1 – трубопровод; 2 – повреждения изоляции; 3 – натекания тока положительной полярности (катод); 4 – стекание тока положительной полярности (анод)

1.2. Типы коррозионных разрушений

Часто думают, что коррозия сопровождается лишь ржавлением или потускнением. Однако коррозионное воздействие может приводить к растрескиванию, потере прочности или пластичности. В большинстве случаев механизм коррозии электрохимический, а продукты коррозии могут быть не всегда заметны и потери массы металла незначительны.

В зависимости от вида коррозионного разрушения различают *сплошную* и *местную* (локальную) коррозию.

В первом случае продуктами коррозии покрыта вся поверхность, находящаяся в контакте с коррозионной средой (рис. 1.4). Сплошная коррозия может быть равномерной – протекающей с одинаковой скоростью по всей поверхности, и неравномерной – протекающей с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла (например, коррозия стали трубопровода в морской воде).

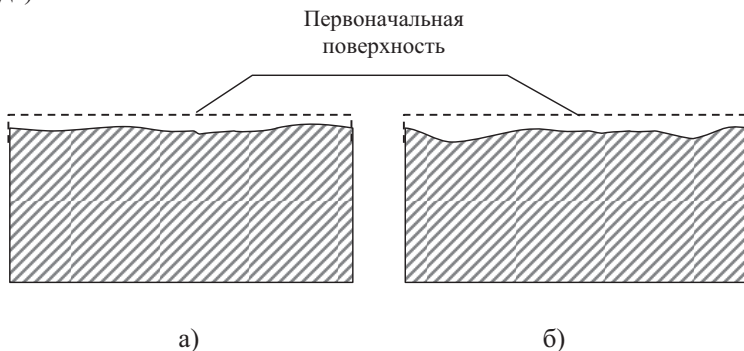


Рис. 1.4. Виды сплошной коррозии:
 а – равномерная; б – неравномерная

Такой вид коррозии металлов наблюдается под действием кислот, щелочей, атмосферы. Сплошная коррозия может быть равномерной (рис. 1.4, *а*), т. е. разрушение металла происходит с одинаковой скоростью по всей поверхности, и неравномерной (рис. 1.4, *б*), когда скорость коррозии на отдельных участках поверхности неодинакова. Примером равномерной коррозии может служить коррозия стальных труб на открытом воздухе (рис 1.5, *а*), неравномерной – в воде (рис. 1.5, *б*).



Рис. 1.5. Катушки из газопровода надземной прокладки Ухта – Войвож, подверженные сплошной коррозии:

а – равномерной, участок газопровода находился на открытом воздухе;
б – неравномерной, участок периодически находился в воде

Местная коррозия – это окисление металла на отдельных участках металлической поверхности (рис. 1.6).

Обычно при местной (локальной) коррозии на поверхности металла обнаруживаются поражения в виде отдельных пятен-поражений, не сильно углубленных в толщу металла (рис. 1.6, *а*); язв-поражений, сильно углубленных в толщу металла (рис. 1.6, *б*); точек (питтингов), иногда еле заметных глазу, но глубоко проникающих в металл (рис. 1.6, *в*). Коррозия в виде язв и точек очень опасна для таких конструкций, где важно поддерживать условия герметичности и непроницаемости (трубопроводы, емкости, резервуары, сосуды, котлы).

Вполне очевидно, что местная коррозия более опасна, чем сплошная, особенно для конструкций, которые требуют условия герметичности – трубопроводы, сосуды давления, т. к. в случае разгерметизации конструкции происходит утечка продукта с возможностью ее возгорания, что приводит к экологическим и экономическим последствиям.

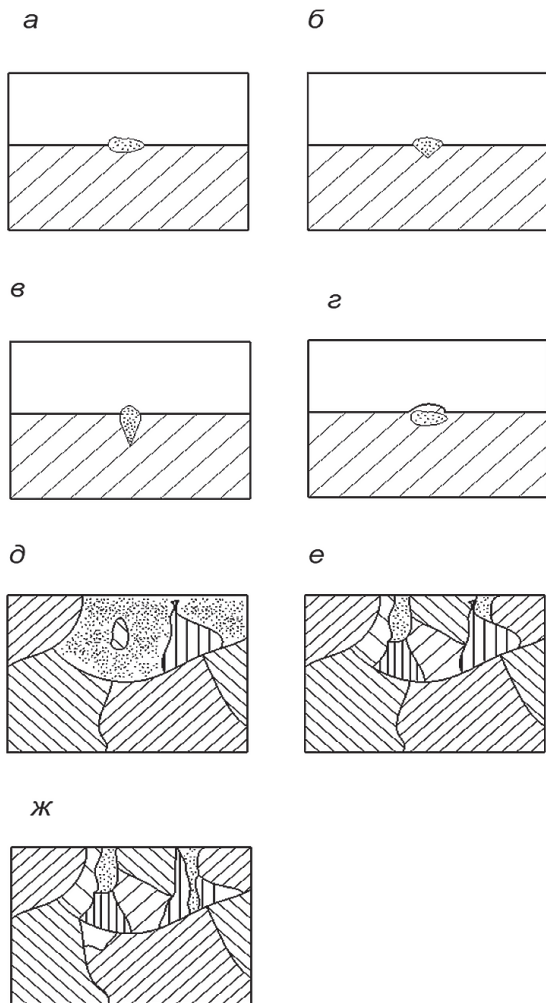
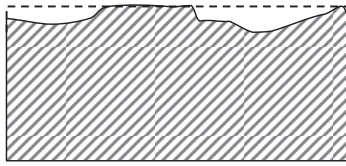
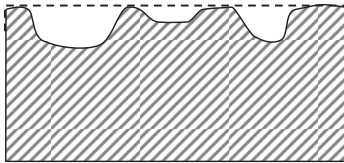


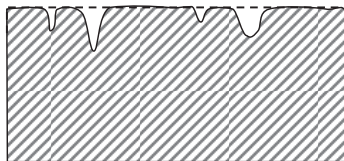
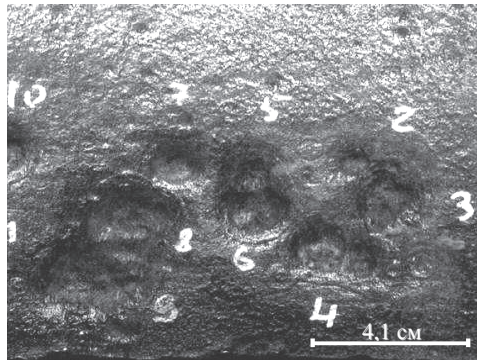
Рис. 1.6. Виды местной коррозии металла:
a – пятнами; *б* – язвенная;
в – точечная (питтингами); *г* – подповерхностная;
д – структурно-избирательная; *е* – межкристаллитная;
ж – коррозионное растрескивание



а)



б)



в)

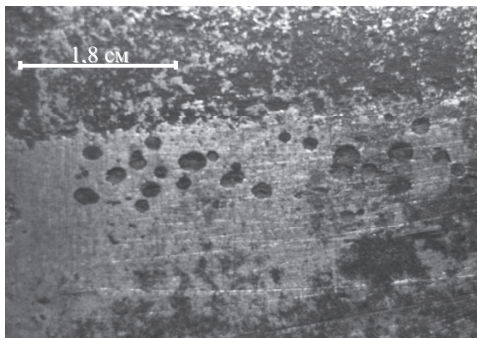


Рис. 1.7. Схематическое изображение и фотографии поврежденного коррозией металла трубопроводов:

а – коррозия пятнами на подземном магистральном газопроводе, изолированном полимерными лентами; б – язвенная коррозия на внутренней поверхности труб конденсатопровода; в – питтинговая коррозия металла газопровода, развивающаяся в местах отслаиваний ленточного покрытия. Обычно такие питтинги являются инициаторами развития коррозионного растрескивания под напряжением

Различают следующие виды местной коррозии:

1. *Пятнами* с глубиной повреждения, много меньшей его диаметра.
2. *Язвенная* с глубиной повреждения, примерно равной его диаметру.
3. *Точечная* с глубиной повреждения, много большей его диаметра. Точечную коррозию часто называют *питтинговой*, а сами повреждениями *питтингами* –

это разрушения локального типа, наблюдаемые в тех случаях, когда скорость коррозии на одних участках выше, чем на других. Если значительное разрушение сосредоточено на относительно маленьких участках поверхности металла, возникают глубокие точечные поражения; если площадь разрушения больше и глубина невелика – возникают язвенные поражения. Глубину питтинга иногда характеризуют *питтинговым фактором*. Это отношение максимально наблюдаемой глубины питтинга к средней глубине проникновения коррозии, найденной по изменению массы образца. Питтинговый фактор, равный единице, соответствует равномерной коррозии (рис. 1.8).

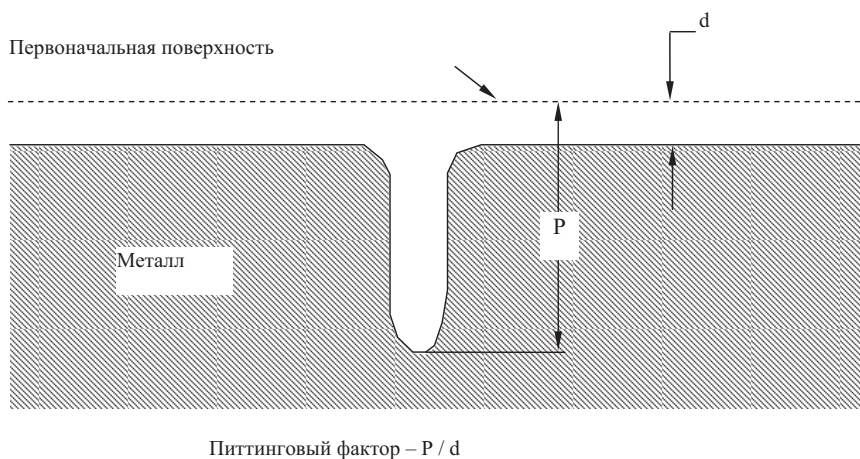


Рис. 1.8. Схема наиболее глубокого питтинга и средней глубины коррозии

Сталь в почве корродирует с образованием мелких язв, коррозия нержавеющей стали в морской воде характеризуется образованием глубоких питтингов. Многие металлы в быстром потоке жидкости подвергаются локальной коррозии, называемой *ударным разрушением*.

4. *Подповерхностная* коррозия начинается с поверхности металла при разрушении на отдельных участках его защитного покрытия (пленки оксида и др.). В этом случае разрушение идет преимущественно под покрытием, и продукты коррозии сосредотачиваются внутри металла. Подповерхностная коррозия часто вызывает вспучивание и расслоение металла (рис. 1.9).

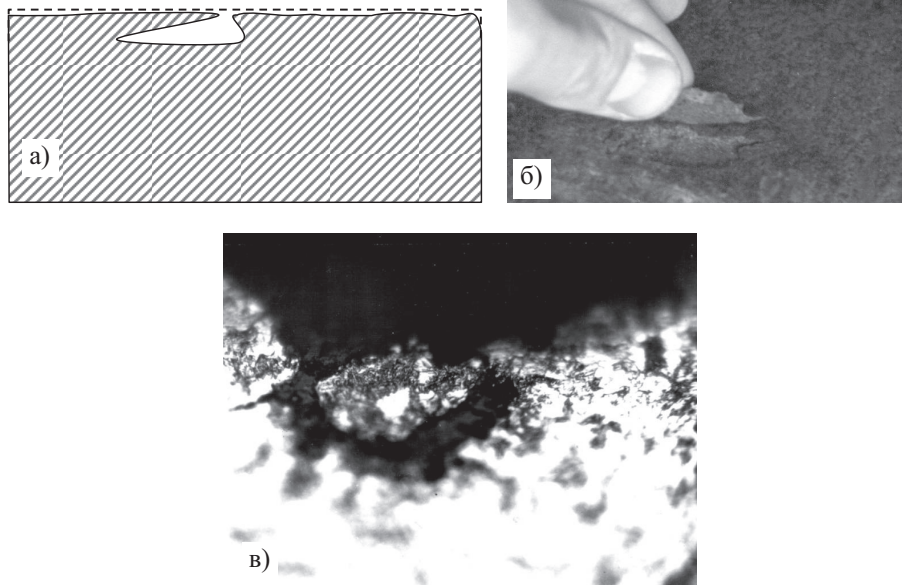


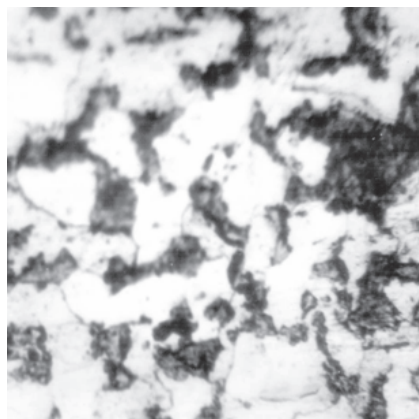
Рис. 1.9. Подповерхностная коррозия:

а – схематическое изображение; б – фотографическое изображение коррозии под слоем оксидной пленки, развившейся на внутренней поверхности труб конденсаторпровода Вуктыл – Сосногорский газоперерабатывающий завод; в – подповерхностная коррозия в стали контролируемой прокатки производства Италии, $\times 30$ (фото М. А. Конаковой)

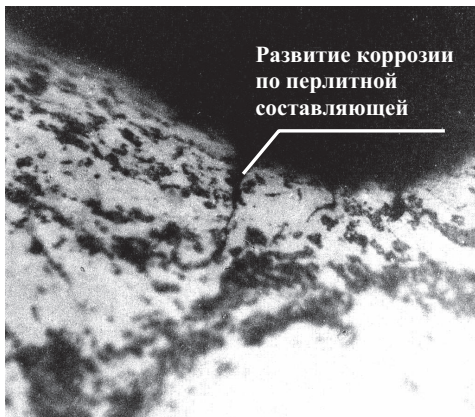
5. *Структурно-избирательная*, при которой разрушается какой-то один компонент сплава. При структурно-избирательной коррозии происходит преимущественное разрушение какой-либо одной структуры сплава, например при соприкосновении стали с кислотами разрушается ферритовая структура, а карбид железа остается без изменений. Именно этот эффект используется при анализе микроструктуры стали методом оптической металлографии (рис. 1.10, *а*).

6. *Межкристаллитная*, при которой коррозионное разрушение имеет место на границе между кристаллами, что приводит к потере прочности и пластичности. Межзеренное вещество, действующее как анод, контактирует с большой поверхностью самих зерен, являющейся катодом. Коррозия протекает быстро, глубоко проникая в металл и приводя иногда к катастрофическим разрушениям.

На рис. 1.10, *б* видно, что развитие коррозионных процессов на них было инициировано за счет локального анодного растворения по механизму межкристаллитной коррозии. Анодное растворение идет вдоль искривленных феррито-перлитных полос, преимущественно по перлитной составляющей. Анодному растворению металла способствует также обезуглероживание стали в районе язв.



а)



б)

Рис. 1.10. Микрофотографии стали 17ГС:

*а – микрофотография, полученная после травления образца (темные области подверглись травлению – перлит, светлые некорродированные – феррит);
б – коррозионная язва, развивающаяся преимущественно по перлитной составляющей (фото М. А. Конаковой)*

Межзеренное вещество, действующее как анод, контактирует с большой поверхностью самих зерен, являющейся катодом. Коррозия протекает быстро, глубоко проникая в металл и приводя иногда к катастрофическим разрушениям (рис. 1.11).

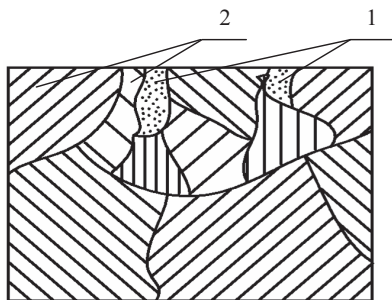


Рис. 1.11. Межкристаллитная коррозия:

*1 – коррозионное повреждение;
2 – структурные составляющие*

Объясняется это образованием между зернами металла или сплава рыхлых малопрочных продуктов коррозии. Для сталей трубопроводов не характерен этот вид коррозии, ему подвержены преимущественно хромистые и хромо-никелевые стали, никелевые и алюминиевые сплавы.

7. *Коррозионное растрескивание*, при котором коррозионно-механическое воздействие приводит к образованию трещин в металле. Растрескивание металла под действием периодических или растягивающих напряже-

ний в коррозионной среде называют *коррозионной усталостью*. Если напряжение не превышает критического значения, называемого пределом выносливости или пределом усталости, то вне коррозионной среды металл не будет разрушаться при сколь угодно большом числе циклов нагружения. В коррозионной среде истинный предел усталости обычно не достигается, так как металл разрушается после определенного числа циклов независимо от напряжения. Типы сред, вызывающих коррозионную усталость, разнообразны и неспецифичны.

По характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с воздействием агрессивной среды, можно выделить коррозию под напряжением, коррозию при трении и кавитационную.

Для подземных магистральных газопроводов наиболее характерна *коррозия под напряжением (или стресс-коррозия, от англ. stress – напряжение)* – это коррозия при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянных или временных напряжений. Если это растягивающие напряжения, возможно коррозионное растрескивание, когда разрушение происходит не только по границам кристаллитов, а разделяется на части и сам кристаллит металла.

При коррозии под напряжением стальных трубопроводов дефекты представляют собой колонию трещиноподобных дефектов (растрескивание металла), поэтому коррозию под напряжением называют *коррозионным растрескиванием под напряжением* (КРН).

Таким образом, если металл при постоянном растягивающем напряжении в специфической коррозионной среде растрескивается сразу после нагружения или спустя определенное время, это разрушение называется КРН. Такое определение применимо и к растрескиванию, вызываемому абсорбцией водорода, выделяющегося в процессе коррозионной реакции.

Опасность КРН по сравнению с другими видами коррозии заключается в очень высокой скорости развития повреждения, начиная от образования зародышевой трещины и закачивая критической глубиной трещины, когда оставшаяся толщина металла не способна выдерживать действующие нагрузки. Высокая скорость обуславливается наличием концентратора напряжения в вершине трещины (рис. 1.12, а). Трещины преимущественно развиваются вдоль оси трубопровода (рис 1.12, б), однако бывают исключения и трещины развиваются поперек оси трубы (рис. 1.12, в).

Одновременное воздействие циклических растягивающих напряжений и коррозионной среды вызывает *коррозионную усталость* – происходит понижение предела усталости и растрескивание металла.

Если напряжение не превышает критического значения, называемого *пределом выносливости* или *пределом усталости*, то вне коррозионной среды металл не будет разрушаться при сколь угодно большом числе циклов нагружения. В коррозионной среде истинный предел усталости обычно не достигается, так как металл разрушается после определенного числа циклов независимо от напряжения. Типы сред, вызывающих коррозионную усталость, разнообразны и неспецифичны.

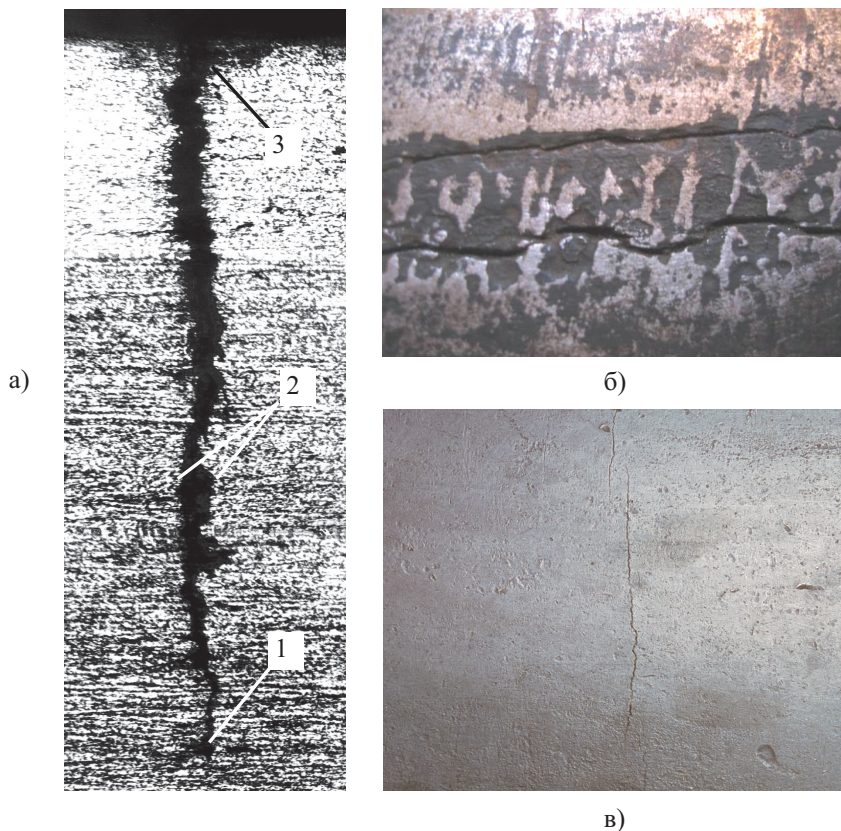


Рис 1.12. Коррозионное растрескивание трубных сталей под напряжением:
 1 – вершина трещины; 2 – берега трещины; 3 – устье трещины;
 а – микрофотография трещины КРН, развившейся по механизму водородного охрупчивания, $\times 30$ (фото М. А. Конаковой);
 б – КРН вдоль оси трубопровода; в – поперек оси трубопровода

В зависимости от вида коррозии ее скорость оценивают по-разному. Так, скорость сплошной равномерной коррозии определяют по потере металла за единицу времени с единицы поверхности. Скорость язвенной, точечной, межкристаллитной коррозии характеризуют увеличением глубины коррозионного повреждения в единицу времени. Показателем скорости структурно-избирательной коррозии является изменение прочности металла (например, временного сопротивления) в единицу времени.

1.3. Электрохимическая коррозия. Закон Фарадея

Уже упоминалось, что коррозионные процессы металла трубопроводов, как правило, являются электрохимическими. В водной среде они протекают так же, как и в батарейке для карманного фонаря, состоящей из центрального угольного и внешнего цинкового электродов, разделенных электролитом – раствором хлорида аммония (рис. 1.13).

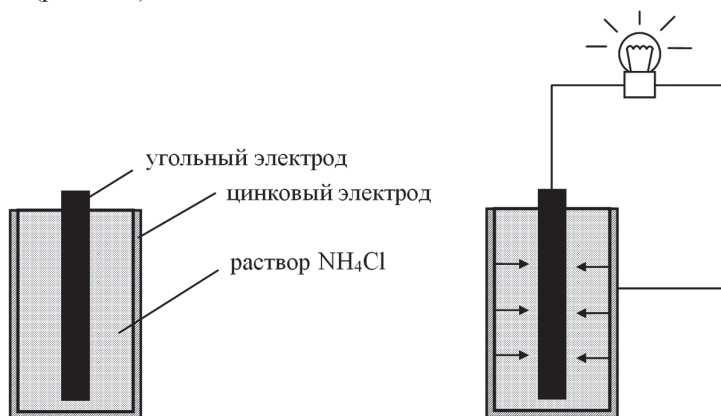


Рис. 1.13. Сухой элемент

Лампочка, соединенная с обоими электродами, горит, пока электрическая энергия генерируется химическими реакциями на электродах. На угольном электроде (положительный полюс) идет реакция химического восстановления, на цинковом (отрицательный полюс) – окисления, при этом металлический цинк превращается в гидратированные ионы цинка $Zn^{2+} \times nH_2O$. В водном растворе ионы притягивают молекулы воды. Этим ионы металла в растворе отличаются от ионов в газе, которые не гидратируются. Обычно при обозначении гидратированных ионов цинка не учитывают гидратную воду и пишут просто Zn^{2+} . Чем больше поток электричества в элементе, тем большее количество металла корродирует. Эта связь между прокорродировавшей массой металла $\Delta M[r]$ и прошедшим количеством электричества $q[k]$ описывается количественно законом Фарадея, открытым в начале XIX века:

$$\Delta M[r] = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{z} \cdot q [k], \quad (1.3)$$

где F – число Фарадея;
 A – атомная масса металла;
 z – валентность;
 $\frac{A}{zF}$ – электрохимический эквивалент.

Электрохимические эквиваленты некоторых металлов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1
Электрохимические эквиваленты некоторых металлов

Металл	Ион	Электрохимический эквивалент, кг/А-год	Плотность, г/см ³
Медь	Cu ⁺⁺	10,4	8,96
Свинец	Pb ⁺⁺	33,9	11,34
Железо	Fe ⁺⁺	9,1	7,87
Цинк	Zn ⁺⁺	10,7	7,13
Алюминий	Al ⁺⁺⁺	3	2,70
Магний	Mg ⁺⁺	4	1,74

Короткое замыкание электродов элемента ведет к растворению и перфорации цинкового корпуса в течение нескольких часов, при разомкнутой цепи цинк может сохраняться годами.

Любая поверхность стали трубопроводов с вкраплениями примесей (например, неметаллических включений), представляет собой совокупность электродов, замкнутых между собой через основной металл (рис. 1.14).

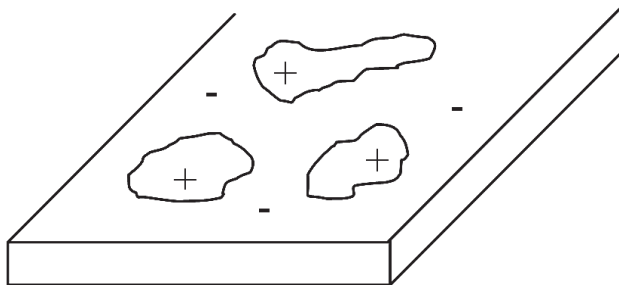


Рис. 1.14. Поверхность металла с вкраплениями примесей

Локальные токи и коррозия не возникают, пока металл остается сухим. Но при погружении металла в воду или водные растворы локальные элементы начинают функционировать, что сопровождается химическим превращением металла в продукты коррозии. Другими словами, действие локальных токов вносит вклад в коррозию металлов, помещенных в воду, растворы солей, кислот или щелочей.

Поскольку примеси в металле играют роль локальных элементов, можно ожидать, что их уменьшение значительно повысит коррозионную стойкость металла. Поэтому, например, алюминий или магний высокой чистоты более устойчивы к коррозии в морской воде или кислотах, чем технические металлы, а специально очищенный цинк менее растворим в соляной кислоте, чем техни-

ческий. Однако ошибочно полагать, что чистые металлы вообще не подвержены коррозии, как считалось много лет назад, когда была предложена первая электрохимическая теория. Как мы увидим далее, локальные элементы возникают также при изменениях температуры или других параметров среды. Например, на поверхности железа или стали, покрытой пористым слоем ржавчины (оксиды железа), в аэрированной воде отрицательными электродами являются участки поверхности железа в порах оксидного слоя, а положительными – участки ржавчины, открытые для соприкосновения с кислородом. Отрицательные и положительные электродные участки меняются местами и перемещаются по поверхности в ходе коррозионного процесса.

1.4. Электрохимические элементы

Система из двух электрических проводников (электродов), погруженных в электролит, называется гальваническим элементом в честь итальянского физика из Болоньи Луиджи Гальвани, который опубликовал свои электрохимические исследования в 1791 г. Гальванический элемент преобразует химическую энергию в электрическую. Если замкнуть элемент проводником с низким сопротивлением, по проводнику потечет ток, направление которого условно принято от положительного электрода к отрицательному (положительный ток). Это условие было принято еще до того, как что-либо стало известно о природе электричества, и применяется сейчас вопреки общеизвестному факту, что только отрицательно заряженные частицы – электроны – могут перемещаться в металле и ток течет от отрицательного полюса к положительному.

В электролите ток переносится как отрицательными, так и положительными частицами – ионами (электрически заряженными атомами или группами атомов). Ток, переносимый ионом, зависит от его подвижности и электрического заряда. Суммарный положительный и отрицательный ток в электролите элемента всегда равен суммарному току, переносимому электронами в металле (во внешней цепи элемента). Закон Ома (формула 1.4) справедлив для тока, текущего как в металле, так и в электролите.

$$I = E / R, \quad (1.4)$$

где I – ток, А;
 E – разность потенциалов, В;
 R – сопротивление, Ом.

Электрод, на котором протекает реакция восстановления, т. е. электроны из металла переходят в раствор, называется *катодом*. Примерами катодных реакций могут служить: $Cu^{2+} \rightarrow Cu - 2e^-$; $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} - e^-$. Каждая из них является реакцией восстановления в химическом смысле.

Электрод, на котором происходит окисление (электроны поступают из раствора в электрод), называется *анодом*. Примеры анодных реакций: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$; $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$; $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$.

Это реакции окисления в химическом смысле. Коррозия металлов обычно протекает именно на аноде.

В гальваническом элементе катод считается положительным полюсом, анод – отрицательным. Однако если ток подводится к элементу извне – от генератора или от батареи, восстановление идет на электроде, присоединенном к отрицательному полюсу внешнего источника тока, и этот электрод служит катодом, а электрод, соединенный с положительным полюсом генератора, – анодом. Это определение справедливо, когда элемент генерирует ток, а также когда ток подается извне.

Катионами называются положительно заряженные ионы, в электролите они перемещаются по направлению к катоду (например, H^+ , Fe^{2+}), *анионы* всегда заряжены отрицательно (Cl^- , OH^-) и движутся к аноду.

Существуют *три основных типа элементов*, принимающих участие в коррозионных процессах.

К первому типу элементов с разнородными электродами относятся *сухие элементы*. Пример таких элементов – соединение металлов, имеющих разные электрохимические свойства. К этому типу элементов относятся также нагартованный¹ металл в контакте с таким же отожженным металлом, граница зерна металла в контакте с самим зерном, монокристалл металла определенной ориентации в контакте с монокристаллом другой ориентации. Различные грани кристаллов металла имеют изначально разные потенциалы и, следовательно, разную склонность к коррозии; при контакте металла с коррозионной средой наблюдается тенденция к выравниванию потенциалов.

Это происходит вследствие преимущественного растворения коррозионно-активных граней, на поверхности остаются менее коррозионно-активные грани, которые в дальнейшем и определяют кинетику растворения. Коррозионная стойкость граней кристалла зависит как от их ориентации, так и от состава среды.

В элементах второго типа, называемых *концентрационными элементами*, два одинаковых электрода контактируют с растворами разных составов. Существуют два типа концентрационных элементов. Первый называется *солевым концентрационным элементом*. Например, если один медный электрод погружен в концентрированный раствор сульфата меди, а другой – в разбавленный (рис. 1.15), то при замыкании такого элемента медь будет растворяться с электрода, находящегося в разбавленном растворе (анод) и осаждаться на другом электроде (катоде). Обе реакции ведут к выравниванию концентрации растворов.

Примером такого возникновения такого элемента могут служить участки трубопроводов, проложенные в грунтах с различными электрохимическими свойствами (рис. 1.16).

¹ Нагартовка (наклёп) – пластическая деформация поверхности металла, выполняемая для придания особых механических свойств.

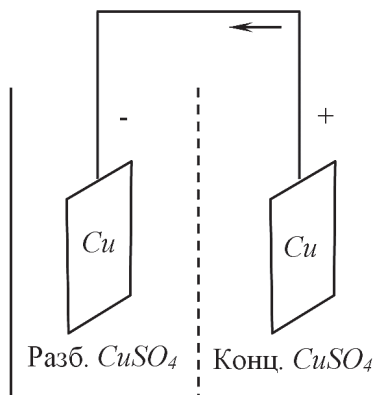


Рис. 1.15. Солевой концентрационный элемент

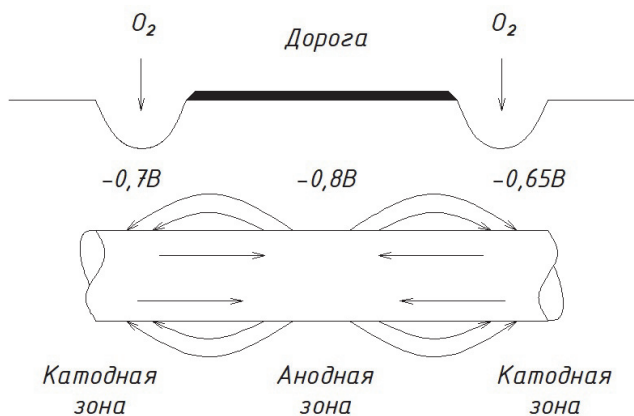


Рис. 1.16. Аналог солевого элемента на подземном трубопроводе

Другой тип концентрационного элемента, имеющий большое практическое значение, – элемент дифференциальной аэрации. Примером может служить элемент из двух железных электродов, погруженных в разбавленный раствор NaCl , причем у одного электрода (катода) электролит интенсивно насыщается воздухом, а у другого (анода) – деаэрируется азотом. Различие в концентрации кислорода сопровождается возникновением разности потенциалов, что обуславливает протекание тока (рис. 1.17).

Примером образования элемента дифференциальной аэрации на трубопроводах может служить образование гальванопары на участке трубопровода, расположенном в условиях затрудненной аэрации, например в месте перехода через дороги (рис. 1.18, а), при этом катодная зона трубопровода соответствует участку с доступом O_2 . Аналогичный элемент может быть образован между верхней и нижней образующими трубопровода (рис. 1.18, б)

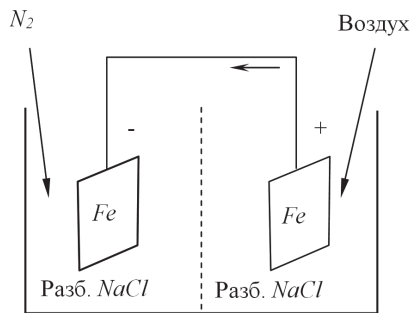


Рис. 1.17. Элемент дифференциальной аэрации

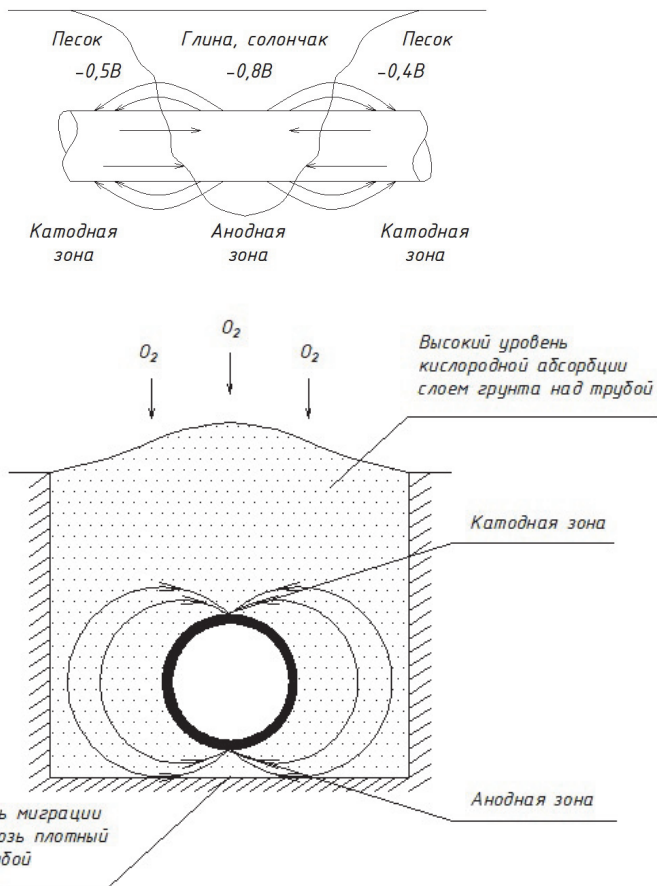


Рис. 1.18. Примеры гальванопар на участке трубопровода:
а – в месте перехода через дороги;
б – между верхней и нижней образующими трубопровода

Возникновение элемента этого вида вызывает разрушения в щелях (щелевая коррозия), образующихся в отслаиваниях покрытия, поскольку концентрация кислорода в щелях ниже, чем снаружи. Этим также объясняется язвенное разрушение под слоем ржавчины (рис. 1.19) или коррозия на границе раздела «раствор – воздух» (рис. 1.20).

Доступ кислорода к участкам металла, покрытым ржавчиной или другими твердыми продуктами коррозии, затруднен по сравнению с участками, покрытыми тонкими пленками или свободными от них.

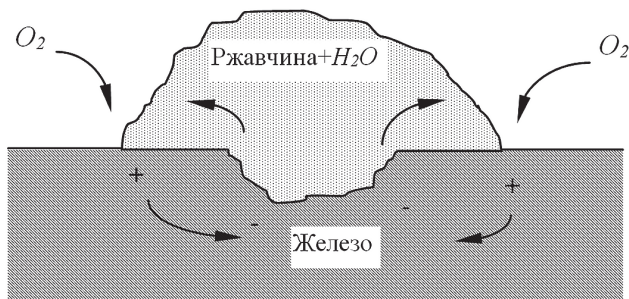


Рис. 1.19. Язвенное разрушение под слоем ржавчины

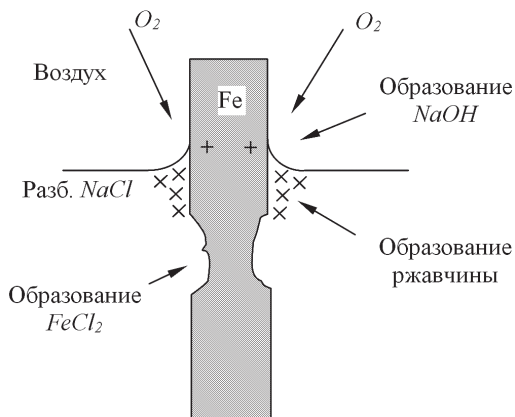


Рис. 1.20. Коррозия по ватерлинии – пример элемента дифференциальной аэрации

Элементы дифференциальной аэрации часто являются причиной язвенной или щелевой коррозии нержавеющих сталей, алюминия, никеля и других пассивных металлов в водных средах, например в морской воде.

Элементы третьего типа называются *термогальваническими* и для трубопроводов играют меньшую роль. В таких элементах электроды из одного и того же металла, имеющие разную температуру, погружены в электролит одинако-

вого состава. Эти элементы менее изучены, чем предыдущие. Они возникают в теплообменниках, паровых котлах, погружных нагревателях и аналогичном оборудовании.

В растворе сульфата меди медный электрод при более высокой температуре – катод, при низкой – анод. При замыкании элемента медь осаждается на горячем электроде и растворяется с холодного. Таким же образом ведет себя свинец, а серебряный элемент имеет обратную полярность. Для железа в разбавленном аэрированном растворе $NaCl$ горячий электрод является анодом, но через несколько часов, в зависимости от аэрации, скорости перемешивания и от того, закорочены ли электроды, полярность может измениться. Практически коррозия может быть связана с элементами всех трех типов.

При коррозии металла трубопроводов в большинстве практических случаев протекание электрохимической коррозии обычно характеризуется локализацией анодного и катодного процессов на различных (более или менее постоянных) участках корродирующей поверхности металла, что приводит к неравномерному или местному характеру коррозионного разрушения. Эти отличающиеся по своим физическим и химическим свойствам участки корродирующей поверхности металла, на которых имеет место анодный или катодный процесс, являются в зависимости от их размеров короткозамкнутыми макрогальваническими (имеющими размеры, хорошо различимые невооруженным глазом) или микрогальваническими (обнаруживаемыми лишь при помощи микроскопа) элементами (рис. 1.21).

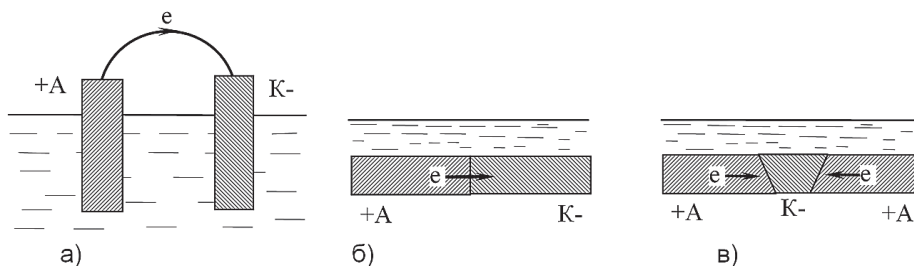


Рис. 1.21. Схема локального гальванического элемента:
а – обычный гальванический элемент;
б, в – модели коррозионного элемента;
А – анод, *К* – катод, *е* – электроны

Таким образом, электрохимическая коррозия металлов напоминает работу гальванического элемента, в котором отрицательный электрод растворяется, когда он соединен проводником со вторым электродом, на котором восстанавливаются ионы водорода или другие вещества, и поэтому ее можно рассматривать как результат работы большого числа коррозионных гальванических элементов на корродирующей поверхности металла, соприкасающейся с электролитом.

Эта теория в ее современном виде объясняет не только общую величину коррозии, но и влияние гетерогенности поверхности корродирующих металлов

(включая и структурную гетерогенность) на характер и скорость коррозионного разрушения: ее увеличение и уменьшение, равно как и отсутствие влияния в ряде случаев. Эта теория позволяет объяснить природу развития коррозионных повреждений внутренней поверхности труб, например конденсаторов.

По этой теории, в стационарных условиях суммарные скорости анодного i_a и катодного i_k процессов при саморастворении (коррозии) металлов не равны, так как площади анодных и катодных участков, как правило, не равны, т. е. $S_a \neq S_k$, поэтому

$$i_a = \frac{I}{S_a};$$

$$i_k = \frac{I}{S_k}.$$
(1.5)

При этом скоростью собственно коррозии является только первая величина, т.е. анодная плотность тока i_a .

Поверхность корродирующего металла представляет собой обычно многоэлектродный, т. е. состоящий из нескольких (более двух) отличающихся друг от друга электродов, гальванический элемент (рис. 1.22).



Рис. 1.22. Схема пятиэлектродного коррозионного элемента

В первом приближении эту поверхность можно рассматривать как двухэлектродную систему, т. е. состоящую из участков двух видов – анодных (одного сорта) и катодных (тоже одного сорта).

Причины возникновения электрохимической гетерогенности (неоднородности) поверхности раздела «внутренняя поверхность трубопровода (металл) – транспортируемая среда (электролит)» при электрохимической коррозии металлов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Причины возникновения электрохимической гетерогенности поверхности «металл – электролит» (типы коррозионных гальванических элементов)

Общая причина возникновения гетерогенности	Конкретная причина возникновения гетерогенности	Обычная полярность участков
Неоднородность металлической фазы	Макро- и микровключения Неоднородность сплава	Включения с более положительным электродным потенциалом являются катодами (рис. 1.23, а) Участки сплава, обогащенные компонентом с более положительным электродным потенциалом, являются, как правило, катодами
Неоднородность поверхности металла	Наличие границ блоков и зерен кристаллитов Выход дислокаций на поверхность металла Анизотропность металлического кристалла	Границы блоков и зерен могут быть и катодами, и анодами (рис. 1.23, б) Область выхода дислокации на поверхность обычно является анодом Различные грани монокристаллов могут быть анодами или катодами
Неоднородность защитных пленок на поверхности металла	Макро- и микропоры в окисной пленке Неравномерное распределение на поверхности металла вторичных продуктов коррозии	Металл в порах является анодом (рис. 1.23, в) Участки металла под продуктами коррозии, как правило, являются анодами (рис. 1.23, з)
Неоднородность внутренних напряжений в металле	Неравномерная деформация Неравномерность приложенных внешних нагрузок	Более деформированные участки металла являются анодами (рис. 1.23, д) Более напряженные участки металла являются анодами (рис. 1.23, е)
Неоднородность жидкой фазы	Различие в концентрации собственных ионов данного металла в электролите Различие в концентрации нейтральных солей в растворе Различие в рН Различие в концентрации кислорода или других окислителей	Участки металла, соприкасающиеся с более разбавленным раствором, при установлении искаженного обратимого электродного потенциала являются анодами Участки металла, соприкасающиеся с более концентрированными растворами солей с активным анионом, являются анодами (рис. 1.23, ж), а с растворами пассивирующих солей, наоборот, – катодами Участки металла, соприкасающиеся с раствором с более низким значением рН, являются катодами Участки металла, соприкасающиеся с раствором с большей концентрацией кислорода или другого окислителя, являются катодами (рис. 1.23, з)

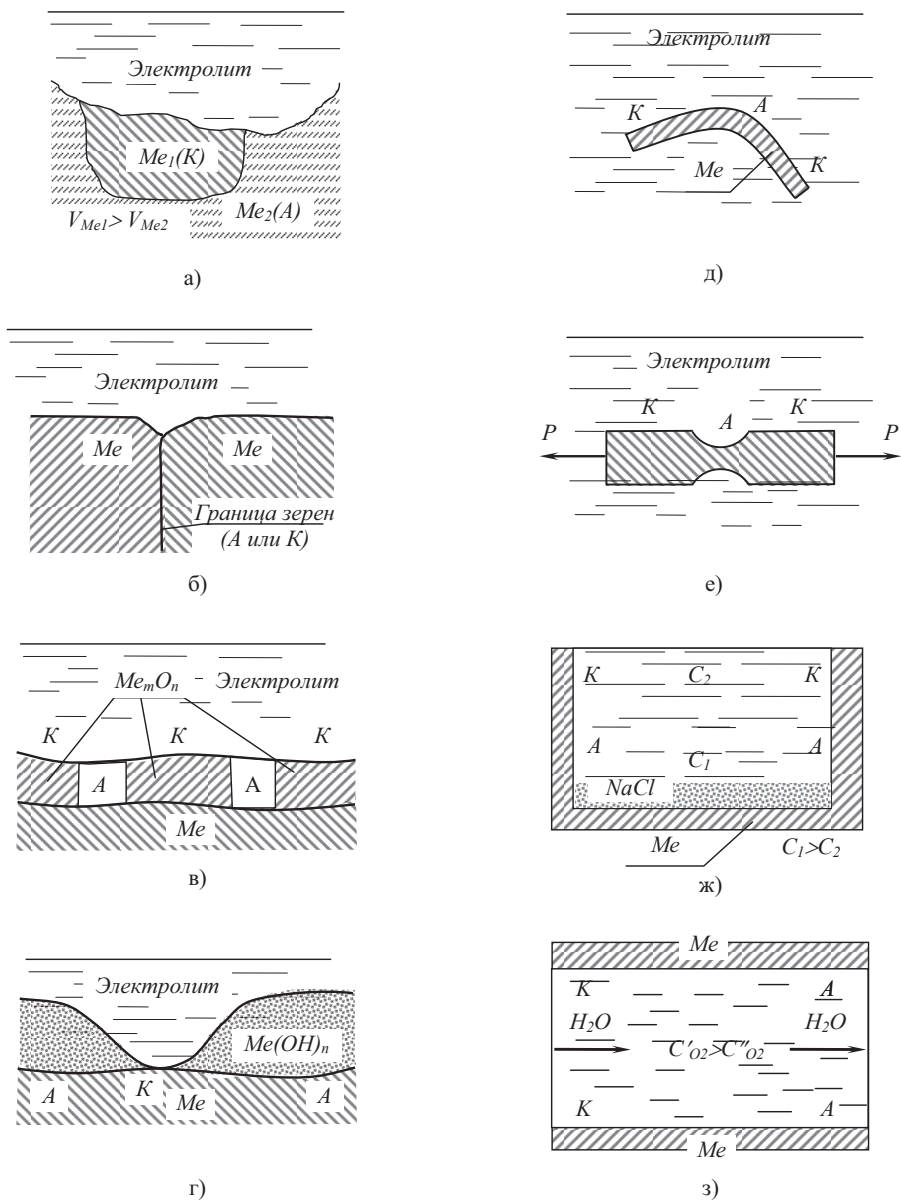


Рис. 1.23. Типы коррозионных гальванических элементов

1.5. Коррозия в условиях окисных пленок

Большинство металлов при взаимодействии с окислителями покрывается пленкой окисла или другого соединения (рис. 1.24).

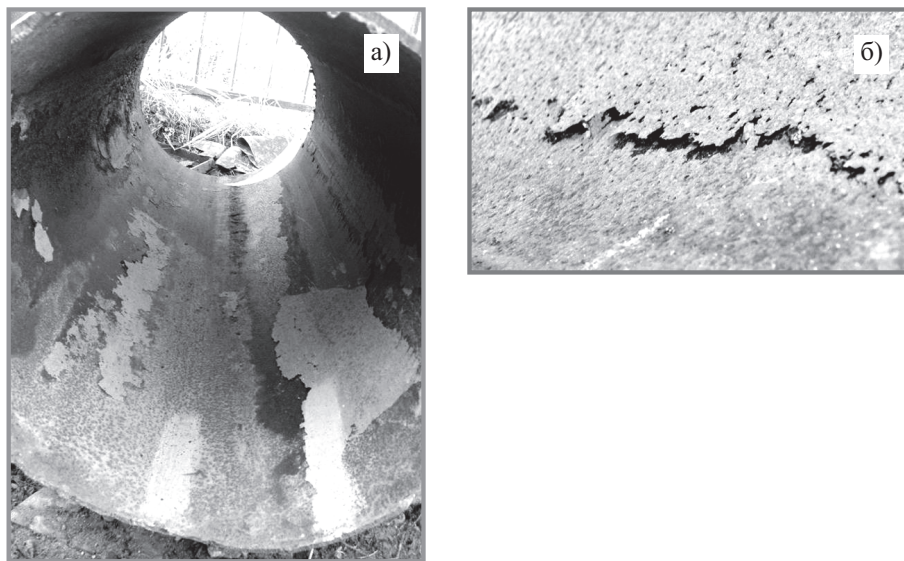


Рис. 1.24. Внутренняя поверхность трубы длительно эксплуатируемого конденсатопровода:
а – общий вид, б – поры в окисной пленке

Первой стадией взаимодействия металлов с коррозионной средой является адсорбция окислительного компонента среды (O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 и Cl_2) на поверхности металла.

Связь, возникающая между кислородом и поверхностными атомами металла, чисто ионная: металл отдает атому кислорода два электрона (рис. 1.25, *а*).

Возникающая при этом связь отличается от связи кислорода с металлом в окисле. Она значительно сильнее, по-видимому, за счет энергии поляризации, так как атом кислорода испытывает действие поля, создаваемого нижележащими атомами металла.

Внешняя поверхность адсорбированной пленки при этом заряжена отрицательно, а внутренняя – положительно. Адсорбция молекул-окислителей, например H_2O , у которых связь с металлом осуществляется через атом кислорода, сопровождается обменом электронов в обратном направлении: атом кислорода отдает электроны металлу (рис. 1.25, *б*). В этих случаях полярность адсорбированной пленки обратная указанной выше: внешняя поверхность пленки заряжена положительно, а внутренняя отрицательно.

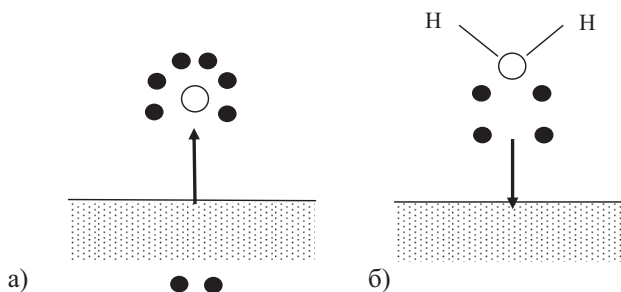
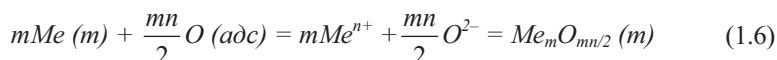


Рис. 1.25. Электронный обмен в процессе химической адсорбции атома кислорода (а) и молекулы паров воды (б) на металле

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



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

Рост количества ближайших соседей и для атомов металла, и для атомов кислорода уменьшает асимметричность связей металл – кислород в адсорбированной пленке и тем самым восстанавливает в этих связях ионный характер, которым они обладают в окисле.

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

Коррозионная стойкость металлов очень сильно зависит от свойств образующихся пленок продуктов коррозии. Отсюда следует важность моделирования этих пленок и их свойств, механизма и количественных закономерностей роста пленок, влияния различных факторов на характер и скорость коррозионного процесса.

Толщина пленок продуктов коррозии на металлах изменяется в широких пределах. Пленки по их толщине принято подразделять на три группы:

- 1) тонкие (невидимые), толщина которых от нескольких ангстрем до 400 Å;
- 2) средние (дающие цвета побежалости), толщина которых от 400 до 5000 Å;
- 3) толстые (видимые), толщина которых свыше 5000 Å и достигает во многих случаях значительной величины (например, окалина на стали).

Как правило, окисная пленка обладает защитными свойствами, которые оценивают по скорости окисления металла, устанавливаемой при возникновении пленки, и характеру изменения этой скорости во времени. В некоторых случаях относительные защитные свойства пленок можно определить по времени проникновения через пленку до металла какого-либо подходящего для этих целей реагента, нанесенного на поверхность пленки, например раствора $Cu(NO_3)_2$ на окисную пленку на железе.

Защитными свойствами обладают только сплошные, т. е. покрывающие сплошным слоем всю поверхность металла, пленки.

В реальных условиях роста пленки в ней могут возникнуть такие внутренние напряжения, которые начнут разрушать ее, частично или полностью нарушая ее сплошность, и тем самым значительно уменьшат или полностью устроят ее защитные свойства.

Сплошные пленки продуктов коррозии на металлах, не имеющие механических дефектов, прочно связанные с металлом, являются защитными, т. е. затрудняют проникновение реагентов (металла и окислителя) друг к другу при их перемещении в слое окисла или другого соединения. Рост таких пленок сопровождается самоторможением процесса, т. е. уменьшением скорости коррозии по мере утолщения пленки.

На сохранность защитных пленок на металлах влияет целый ряд факторов: 1) величина и характер внутренних напряжений и внешних механических нагрузок; 2) механические свойства защитной пленки, в первую очередь ее прочность и пластичность; 3) сцепление защитной пленки с металлом; 4) разность линейных и объемных коэффициентов теплового расширения металла и защитной пленки.

Механическое разрушение защитных пленок на металлах приводит к ухудшению или полной потере их защитных свойств.

На рис. 1.26 приведены различные типы разрушений окисных пленок при их росте на металлах.

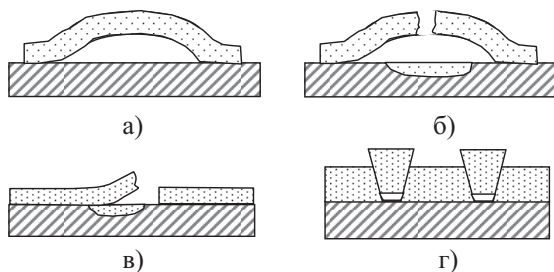


Рис. 1.26. Типы разрушений окисных пленок на металлах

Пузыри (рис. 1.26, а) образуются в тех случаях, когда прочность пленки на разрыв велика, а адгезия к поверхности металла мала. При недостаточной прочности пленки появляются пузыри с разрывом (рис. 1.26, б), что делает пленку газопроницаемой, незащитной, а под пузырьром образуется новая окисная

пленка. Такой вид разрушения заметно снижает защитные свойства окисной пленки.

Разрушение пленки отслаиванием (рис. 1.26, в) более вероятно на неровностях поверхности металла и приводит к ускорению окисления металла.

Растрескивание при сдвиге (рис. 1.26, з) характерно для пленок, обладающих большой адгезией к металлу и сравнительно малой прочностью. Этот вид разрушения, не ведущий к удалению пленки на большом участке поверхности, обычно не вызывает резкого увеличения скорости окисления металла.

Довольно частым на практике случаем является коррозия металла, покрытого защитной окисной пленкой, например железа с пленкой Fe_2O_3 .

Защитная пленка на железе обычно неоднородна, толщина ее в различных участках неодинакова (рис. 1.27).

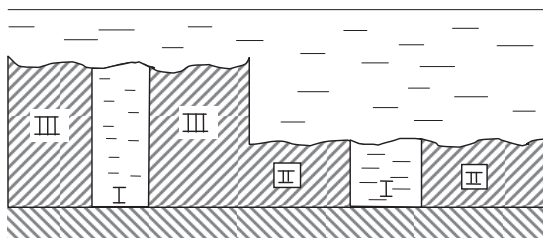


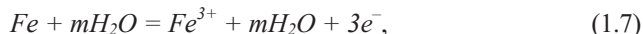
Рис. 1.27. Схематическое изображение различных участков защитной окисной пленки на поверхности металла:

I – анодные участки (поры, трещины), II – катодные участки (тонкие), III – электронейтральные инертные участки (толстые)

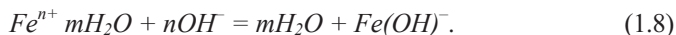
Толстые участки пленки (III) не пропускают ни ионов железа, ни электронов и, таким образом, не могут быть ни анодами, ни катодами. Это электрически нейтральные, инертные участки, которые изолируют металл от внешней среды (электролита).

Через достаточно тонкие участки (II) пленки (толщиной до $50\text{--}100 \text{ \AA}$) могут проходить электроны и на них возможно протекание катодных процессов: ионизации кислорода, разряда водородных ионов и др.

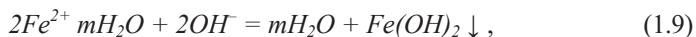
Роль анодных участков играют поры и трещины в защитной пленке (I), в которых протекает анодный процесс:



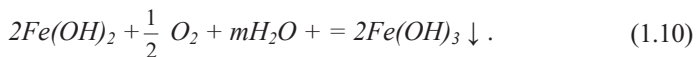
который обычно сопровождается вторичными процессами – взаимодействием первичных продуктов коррозии друг с другом или с электролитом и растворенными в нем газами с образованием пленок вторичных трудно растворимых продуктов коррозии, образуя при определенных значениях pH среды трудно растворимые гидраты окислов:



Вторичные продукты коррозии могут претерпевать дальнейшие изменения: железо, например, в средах с $\text{pH} > 5,5$ образует труднорастворимый в воде вторичный продукт коррозии – гидрат закиси железа белого цвета:



который, взаимодействуя с растворенным в электролите кислородом, образует еще более труднорастворимый в воде вторичный продукт коррозии – гидрат окиси железа бурого цвета:



Эти вторичные продукты коррозии железа $[\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3]$ могут претерпевать дальнейшие превращения с образованием сложных гидратированных окислов $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – ржавчины.

1.6. Гетерогенность структуры сталей трубопроводов

Гетерогенность кристаллической структуры металлов и наличие различных структурных дефектов также сказывается на интенсивности развития коррозии.

Известно, что анодные (растворение металла) и катодные (восстановление окислителя) процессы протекают на разных участках поверхности, а их скорости зависят от потенциала стального материала, состава и проводимости среды. Потенциал стали определяется как величинами внешних задаваемых потенциалов, так и гетерогенностью самого металла. В составе исследуемой стали имеются примеси различных металлов: *Pb, Mn, Zn, Ni, Cu, Cr, Mo* в различных количествах, с большой неоднородностью по поверхности и по глубине. Известно, что в ряду активностей по отношению к железу эти примеси могут играть роль анодов и катодов. Так, в парах сталь – цементит, железо – окалина, железо – медь, железо – никель, железо – водород, железо азрируемое – железо неазрируемое железо служит анодом, т. е. растворяется, а в парах цинк – железо, магний – железо может служить катодом. Разность потенциалов в паре железо азрируемое – железо неазрируемое может достигать 0,8–0,9 В, особенно при водородной деполяризации, а разность потенциалов в паре железо – окалина разнится на 0,45 В. Возможность протекания локальной коррозии с образованием питтингов обуславливается гетерогенностью поверхности, наличием неметаллических включений, которые растворяются в первую очередь, но также и тем, что при катодной поляризации металла большие поверхности работают катодами, а маленькие локальные включения анодно растворяются, причем развитие локальной коррозии в глубину происходит из-за малой площади их по отношению к катодным. В рассматриваемом случае на металле в состоянии поставки имеется прокатная окалина. Как известно, она состоит из нескольких слоев и содержит в себе окислы железа разного состава: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . Эти окислы проявляют защитные свойства, однако при наличии хлорид-ионов могут разрушаться. Так и наблюдается на нижней образующей трубы,

где окалина полностью отсутствует. Роль ионов-активаторов (Cl , Br) заключается в том, что они, адсорбируясь на металле, вытесняют кислород из окисной пленки и, образуя растворимые соединения с железом приводят к питтинговой коррозии.

Для стали агрессивными ионами являются хлориды, нитраты и сульфаты. Рост хлорида в пределах до 30 г/л приводит к непрерывному росту скорости общей коррозии, рост нитрата и сульфата – лишь до определенной концентрации, далее скорость общей коррозии падает. Посторонние примеси имеют тенденцию собираться у линейных дислокаций и дырок по границам зерен. Роль этих сегрегации в процессе электрохимической коррозии металлов может быть различной: увеличение растворимости металла, облегчение образования питтингов в местах скопления дислокаций (субграницах), изменение характера коррозионного разрушения.

Гетерогенность сложно влияет на коррозионную стойкость сплавов. Довольно распространенное мнение о том, что гетерогенность является первопричиной электрохимической коррозии металлов и что любые (или только катодные) включения приводят к уменьшению коррозионной стойкости металлов, неверно. Первопричина электрохимической коррозии металлов – их термодинамическая неустойчивость в данных условиях коррозии. Что же касается влияния гетерогенности на коррозионную стойкость металлов, то следует отметить следующие основные случаи:

1. Влияние анодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость зависит от характера распределения анодной фазы в сплаве:
 - а) если анодная фаза присутствует в незначительном количестве в виде равномерно распределенных включений (рис. 1.28, а), то при взаимодействии сплава с электролитом эти включения будут быстро вытравлены с поверхности, и она станет более или менее однородной. В этом случае заметного влияния гетерогенности сплава на коррозионную стойкость не наблюдается;
 - б) если анодная фаза, содержащаяся в сплаве даже в относительно небольшом количестве, распределена так, что она непрерывно пронизывает весь сплав (рис. 1.28, б), то это приводит к ускорению коррозии: коррозия проникает вглубь металла, частицы катодной составляющей при этом выпадают, обнажая новые участки анодной составляющей. Этот случай избирательной коррозии может наблюдаться у двухфазных сталей, у которых разрушению подвергается фаза, расположенная, например, по границам зерен;
 - в) если анодом является узкая зона границы зерна (рис. 1.28, в) вследствие или обеднения в этой узкой зоне твердого раствора легирующим элементом, или образования непрерывной цепочки, неустойчивой или затрудняющей образование защитной пленки новой фазы, или больших механических напряжений, возникающих при образовании избыточной фазы, то это приводит к интенсивной коррозии границ зерен, т. е. к межкристаллитной коррозии.

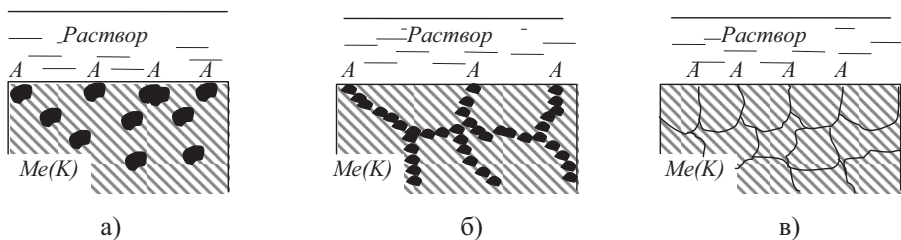


Рис. 1.28. Варианты распределения анодной структурной составляющей стали

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

- а) если коррозионный процесс контролируется преимущественно перенапряжением катодной реакции (коррозия металлов в неокисляющих кислотах или энергично перемешиваемых нейтральных растворах), то катодные включения, например карбиды в сталях, облегчают протекание катодного процесса, снижая его перенапряжение (в связи с увеличением катодной поверхности), и тем самым увеличивают скорость коррозии сплава;
- б) если коррозионный процесс контролируется преимущественно диффузией катодного деполяризатора (коррозия металлов в неподвижных нейтральных растворах), то введение катодных примесей в металлы приводит к увеличению путей диффузии деполяризатора, а следовательно, и скорости коррозии сплава; однако начиная с некоторой степени катодной гетерогенности, соответствующей технической чистоте металла, наблюдается малое влияние катодной структурной составляющей на скорость процесса;
- в) если имеет место катодный диффузионно-кинетический контроль протекания коррозионного процесса, то катодная структурная составляющая увеличивает скорость коррозии сплава, но в меньшей степени, чем при чисто кинетическом контроле процесса (перенапряжением катодной реакции);
- г) если коррозионный процесс протекает в условиях возможного пассивирования анодной фазы, то катодная структурная составляющая может дополнительной анодной поляризацией облегчить наступление пассивирования анодной фазы и тем самым сильно снизить скорость коррозии сплава.

Опытные данные о коррозии ряда сплавов на железной основе, указывают на то, что, когда на границе зерен металла условия могут привести к развитию концентрационного элемента, коррозия может приобрести межкристаллитный характер. Увеличение размеров зерна в этих случаях приводит к увеличению скорости межкристаллитной коррозии: общая протяженность границ у крупнозернистого металла меньше, чем у мелкозернистого, и, следовательно, интенсивность коррозии на единицу длины границы зерна будет больше.

Состав транспортируемой среды. Для характеристики активности водородных ионов в коррозионно-активном растворе принят водородный показатель pH :

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(m_{H^+} \gamma_{\pm}). \quad (1.11)$$

Водородный показатель влияет на скорость электрохимической коррозии металлов, изменяя потенциал катодных деполаризационных реакций, в которых участвуют H^+ или OH^- ионы (например, кислородная и водородная деполаризация, деполаризация Fe_3O_4 и др.), на растворимость продуктов коррозии и возможность образования защитных пленок на поверхности корродирующего металла, а также на перенапряжение электродных реакций.

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

Коррозия большинства металлов в нейтральных растворах (в воде и водных растворах солей) протекает с кислородной деполаризацией, и ее скорость сильно зависит от скорости протекания катодной реакции ионизации кислорода и подвода кислорода к корродирующей поверхности металла, в то время как влияние pH растворов в нейтральной области ($pH = 4–10$) незначительно или даже отсутствует, например для железа. Последнее обусловлено тем, что труднорастворимые продукты коррозии устанавливают определенное значение pH раствора у поверхности корродирующего металла и коррозия происходит практически при одном и том же значении pH .

Скорость электрохимической коррозии металлов в растворах солей так же, как и в кислых растворах, зависит от природы растворенной соли и ее концентрации (рис. 1.29), причем эта зависимость может быть различной:

1. Водные растворы гидролизующихся солей влияют на скорость коррозионного процесса в зависимости от того, уменьшают они pH раствора (например, $AlCl_3$) или увеличивают его (например, Na_2CO_3), т. е. становится среда кислой или щелочной в результате гидролиза соли; с изменением концентрации таких солей растет кислотность или щелочность раствора с соответствующими изменениями скорости коррозии металла.
2. Если растворенная в воде соль образует в результате взаимодействия с первичным анодным или катодным продуктом коррозии металла пленку труднорастворимого соединения (например, пленки углекислого или фосфорнокислого железа на железе в растворах углекислых и фосфорнокислых солей), то скорость электрохимической коррозии металла уменьшается по сравнению с его коррозией в воде; этот эффект растет с увеличением концентрации соли, но обычно до известного предела.
3. Растворы солей, обладающих окислительными свойствами, повышают скорость электрохимической коррозии металлов, если эти соли явля-

ются катодными деполяризаторами (например, коррозия железа в растворах персульфатов), и эффект ускорения растет с увеличением концентрации окислительной соли, но если они пассивируют металл, то скорость коррозии сильно снижается по достижении необходимой концентрации пассиватора (например, коррозия железа в растворах нитритов и нитратов).

4. Катионы и особенно анионы солей, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла и изменяя строение двойного электрического слоя или разрушая защитную пассивную пленку, могут влиять на протекание электродных процессов электрохимической коррозии металлов, а следовательно, и изменять скорость коррозии.
5. Соли, образующие с ионом корродирующего металла комплексы, сильно смещают потенциалы анодного процесса в отрицательную сторону и облегчают протекание анодного процесса, уменьшая концентрационную поляризацию, что приводит к увеличению скорости коррозии до некоторого предела. Зависимость скорости коррозии железа и углеродистых сталей от концентрации хлоридов и сульфатов нейтральных растворов имеет вид кривых с максимумом (см. рис. 1.29), зависящих от природы растворенной соли. С ростом концентрации солей увеличивается концентрация ионов хлора, сульфата и аммония, активирующих и облегчающих анодный процесс, и уменьшается растворимость деполяризатора кислорода, что затрудняет протекание катодного процесса. В каком-то интервале концентраций сильнее сказывается первый эффект, а затем преобладает второй.

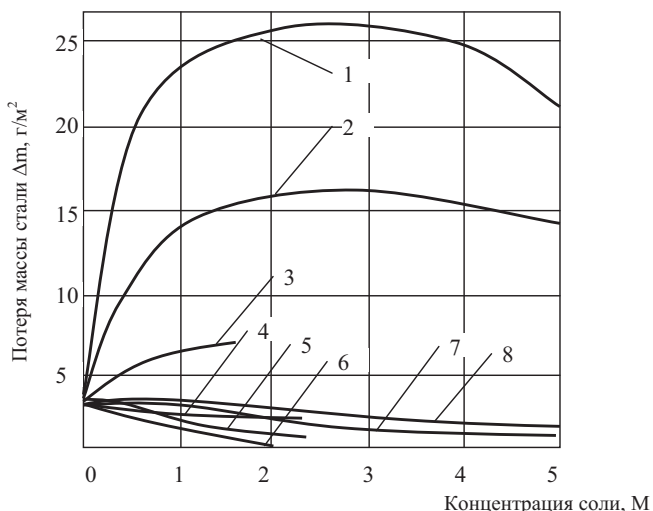


Рис. 1.29. Влияние концентрации солей на коррозию низкоуглеродистой стали при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$, длительность опыта 100 ч:

1 – $(NH_4)_2SO_4$; 2 – NH_4Cl ; 3 – $BaCl_2$; 4 – $MgCl_2$; 5 – $CaCl_2$; 6 – Na_2SO_4 ;
7 – $NaCl$; 8 – $LiCl$

1.7. Поляризованный элемент

Рассмотрим элемент, состоящий из цинкового и медного электродов, погруженных в растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$ соответственно (элемент Даниэля). Пусть внешняя цепь включает переменное сопротивление R , вольтметр V и амперметр A (рис. 1.30). Разность потенциалов (ЭДС) между цинковым и медным электродами при отсутствии тока близка к 1 В.

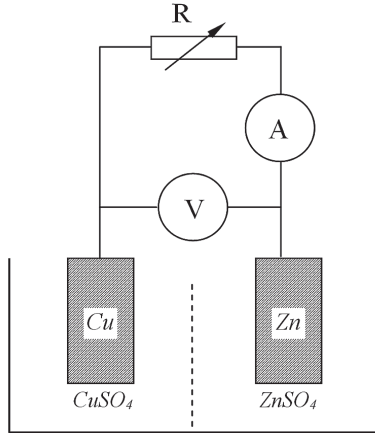


Рис. 1.30. Поляризующийся медно-цинковый элемент

Если теперь, подобрав соответствующее сопротивление R , обеспечить протекание во внешней цепи небольшого тока, то измеряемая разность потенциалов станет меньше 1 В вследствие поляризации обоих электродов.

По мере роста тока напряжение падает. Наконец, при коротком замыкании разность потенциалов между медным и цинковым электродами приближается к нулю. Влияние силы тока в цепи на напряжение элемента Даниэля можно графически изобразить с помощью поляризационной диаграммы, представляющей собой зависимость потенциалов E медного и цинкового электродов от полного тока I (рис. 1.31).

Символами E_{Zn} и E_{Cu} обозначены так называемые *потенциалы разомкнутого элемента*, отвечающие отсутствию тока в цепи. Поляризации цинкового электрода соответствует кривая abc , медного – кривая def . При силе тока, равной I_1 , поляризация цинка в вольтах определяется как разность между измеренным потенциалом цинка в точке b и потенциалом разомкнутого элемента в точке a или E_{Zn} . Подобным образом поляризация меди равна разности потенциалов в точках e и d . Разность потенциалов поляризованных электродов $b - e$ равна току I_1 , умноженному на общее сопротивление, т. е. на сумму внешнего сопротивления металлов R_e и внутреннего сопротивления электролитов R_{en} , соединенных последовательно, или $I_1 \cdot (R_e + R_{en})$. При коротком замыкании элемента ток становится максимальным (I_{max}). Тогда величиной R_{en} можно пренебречь, и разность потенциалов обоих электродов снижается до минимума:

$I_{max}R_e$. Максимальный ток определяет количество цинка, корродирующее в единицу времени, как

$$(65,38/2) I_{max} / F \text{ граммов,}$$

где I_{max} – ток, А;
 $F = 96\,500$ Кл/экв;
 $65,38/2$ – эквивалентная масса цинка.

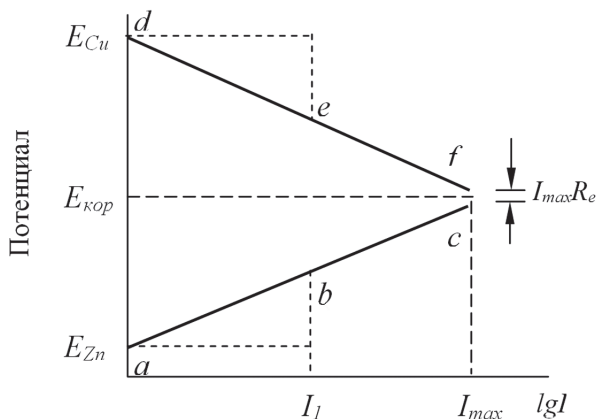


Рис. 1.31. Поляризационная диаграмма медно-цинкового элемента

Катодная реакция обуславливает осаждение на катоде эквивалентного количества меди. Скорость коррозии цинка может возрасти, если снизить поляризацию цинка или меди, или и того и другого, уменьшая тем самым наклоны кривых abc и def , что, в свою очередь, сместит точку их пересечения к большим значениям I . Любой фактор, способствующий увеличению поляризации, будет вызывать уменьшение тока, текущего в элементе, а значит, и уменьшение скорости коррозии цинка. Очевидно, что поляризационные кривые не могут пересечься, хотя и могут сильно сблизиться, если анод и катод расположены близко друг от друга в электролите, обладающем хорошей проводимостью. Всегда будет существовать предельная разность потенциалов, отвечающая омическому падению напряжения в электролите, значение которого пропорционально протекающему току.

Гальванические элементы, действие которых вызывает коррозию металлов, аналогичны рассмотренному выше короткозамкнутому элементу. Измеряемый потенциал корродирующего металла – это компромиссный потенциал поляризованных анодов и катодов, известный как *потенциал коррозии* $E_{корр}$. Значение I_{max} называется *током коррозии* $I_{корр}$. Согласно закону Фарадея, скорость коррозии анода пропорциональна $I_{корр}$, следовательно, скорость коррозии на единицу площади поверхности металла всегда можно выразить через плотность тока. Для цинка скорость коррозии $1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ соответствует $0,0342 \text{ А}/\text{м}^2$. Для железа, корродирующего до Fe^{2+} , соответствующее значение плотности тока $0,04 \text{ А}/\text{м}^2$.

В соответствии с рис. 1.31 можно рассчитать скорость коррозии металла, если известны потенциалы коррозии, данные о поляризации и потенциалы катода и анода при разомкнутой цепи. Кроме того, необходимо знать отношение площадей поверхности анод – катод для корродирующего металла, так как данные о поляризации обычно получают в условиях, когда вся поверхность электрода служит анодом или катодом. Совпадение расчетных и измеренных скоростей коррозии является одним из главных подтверждений справедливости электрохимической теории коррозии.

1.8. Измерение поляризации. Омическое падение напряжения

На рис. 1.32 изображен элемент с электродными пространствами, разделенными пористым стеклянным диском G . Предположим, что электрод B поляризован током, идущим от электрода D . Капилляр L (капилляр Луггина, или Габбера – Луггина) электрода сравнения R (или солевого мостика между электродами R и B) расположен вблизи от поверхности B , что позволяет уменьшить ошибку измерения потенциала, вызванную омическим падением напряжения в электролите. ЭДС элемента $B-R$ определяют для каждого значения тока, измеряемого амперметром A с периодичностью, достаточной для установления стабильного состояния. Поляризацию электрода B (катода или анода) измеряют в вольтах по отношению к электроду сравнения R при различных значениях плотности тока. Как правило, значения потенциалов приводят по стандартной водородной шкале. Этот метод называется *прямым методом измерения поляризации* и обычно используется в коррозионных исследованиях.

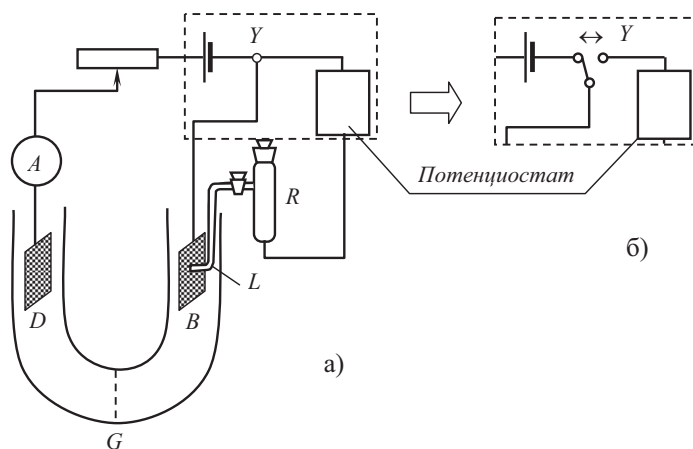


Рис.1.32. Ячейка для измерения поляризации (а) и переключаемый контакт для косвенного измерения (б)

Расстояние между носиком капилляра L и электродом B влияет на распределение тока на электроде и ошибку в измерении поляризации, называемую

омическим падением напряжения. Одним из способов устранения ошибки, вносимой омическим падением напряжения в электролите, является установление в точке Y вибрирующего контакта, который прерывает ток в момент измерения потенциала (рис. 1.32).

Преимуществом этого так называемого *коммутационного метода измерения поляризации* является полное устранение омического падения напряжения как между носиком и электродом, так и в пленке, покрывающей электрод, вследствие чего носик может быть достаточно удален от поверхности электрода. Недостатком является возникновение помех при размыкании, что может приводить к ошибкам. Поляризация, определенная этим методом, может оказаться меньше измеренной прямым методом.

Другой подход к измерению поляризации – определение потенциалов при разных расстояниях от носика L до B с последующей экстраполяцией до нулевого расстояния. Подобная поправка необходима только при измерениях, требующих большой точности, а также при необычно высоких плотностях тока или при необычно низкой проводимости электролита, например в дистиллированной воде. Однако эта поправка не учитывает возможной ошибки из-за высокого сопротивления пленки продуктов реакции, которой может быть покрыта поверхность электрода.

Расчет омического падения напряжения в электролите производится следующим образом. Сопротивление слоя раствора электролита длиной l см и площадью поперечного сечения S см² равно $j / \chi S$ Ом, где χ – удельная электропроводимость. Таким образом, омическое падение напряжения в вольтах равно jl / χ , где j – плотность тока. Для морской воды $\chi = 0,05$ Ом⁻¹·см⁻¹; следовательно, при плотности тока 0,1 А/м², создаваемой при катодной защите стали, поправка на омическое падение напряжения при расстоянии между носиком и катодом 1 см равна 0,2 мВ. Эта величина незначительна при определении поляризации. Однако в мягкой воде, где χ может быть 10^{-5} Ом⁻¹·см⁻¹, омическое падение напряжение может достигать 1 В/см.

1.9. Поляризационные диаграммы

Поляризационные диаграммы, называемые иногда *диаграммами Эванса*, – это графики зависимости потенциала от логарифма тока или плотности тока. Впервые они были предложены У. Р. Эвансом из Кембриджского университета (Англия), который продемонстрировал полезность таких диаграмм для предсказания коррозионного поведения металлов. Для получения поляризационной диаграммы берут исследуемый электрод, называемый рабочим, электрод сравнения и вспомогательный электрод, обычно платиновый. В ячейку помещен барботер для деаэрации раствора или насыщения его газом.

Измерения обычно проводятся при помощи потенциостата. Этот прибор автоматически поддерживает заданный потенциал рабочего электрода, регулируя ток между рабочим и вспомогательным электродами.

Обсуждаются возможности применения потенциостатов различных конструкций в коррозионных исследованиях. Иногда для контроля эксперимента потенциостаты используются в сочетании с микрокомпьютерами. Гальваностатическая схема состоит из источника энергии, резистора, амперметра и потенциометра. Регистрируют ток между рабочим и вспомогательным электродами и измеряют потенциал рабочего электрода по отношению к электроду сравнения.

При построении поляризационных диаграмм (например, рис. 1.34) по экспериментальным данным обычно сначала определяют потенциал коррозии $E_{кор}$ в отсутствие внешнего тока. Далее анодно или катодно поляризуют рабочий электрод для построения одной из пунктирных линий на диаграмме. Затем процесс поляризации повторяют (с обратной полярностью внешнего тока) и строят вторую пунктирную линию. С помощью потенциостата поляризацию можно выполнить ступенчато (потенциостатически) или непрерывно (потенциодинамически). Получив зависимости E от логарифма внешнего тока в областях положительнее и отрицательнее коррозионного потенциала, строят полную поляризационную диаграмму, как показано на рис. 1.33 для металла M .

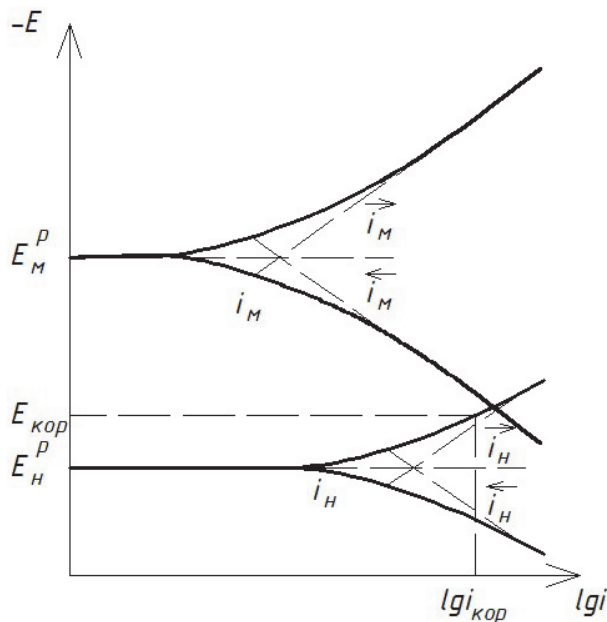


Рис. 1.33. Пример поляризационной диаграммы

В этой системе окислительной реакцией может быть растворение металла $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$, а восстановительный процесс можно записать как $R^{n+} + ne^- \rightarrow R$.

Для любого корродирующего металла количество его, переходящее в раствор на анодных участках, эквивалентно количеству продуктов восстановления на катодных, т. е. для любого участка поверхности металла $I_a = I_k$. Соответствующая плотность тока на анодных участках j_a зависит от площади анодной