

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**  
*Кафедра разработки и эксплуатации месторождений  
трудноизвлекаемых углеводородов*

**С.А. ДОЛГИХ, С.В. КРУПИН, И.И. МУХАМАТДИНОВ, Т.О.  
КУТЛИН**

**МЕТОДЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ  
НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

**Казань – 2020**

**УДК 821.111.09**  
**ББК ШЗ(4)**

*Принято на заседании учебно-методической комиссии ИГиНГТ  
Протокол № 1 от 09 сентября 2020 года*

**Рецензенты:**

доктор технических наук,  
Профессор КНИТУ-КХТИ **Р.Ф. Хамидуллин**;  
кандидат технических наук,  
доцент кафедры разработки и эксплуатации трудноизвлекаемых углеводородов КФУ **Ф.А. Губайдуллин**

**Долгих С.А., Крупин С.В., Мухаматдинов И.И., Кутлин Т.О.**  
**Методы борьбы с коррозией нефтепромыслового оборудования / С.А. Долгих.** – Казань: Казан. ун-т, 2020. – 113 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов-бакалавров очной формы обучения, направление 21.03.01 «Нефтегазовое дело», дисциплина «Разработка нефтяных и газовых месторождений», и магистров 21.04.01 «Нефтегазовое дело» с непрофильным образованием.

Сегодня подготовка специалистов в учреждениях профессионального образования должна отвечать требованиям работодателей. Важной составляющей этого является введение в специальность и ознакомление студентов с объектами, составными частями, характерными особенностями и методологическими аспектами разработки нефтяных и газовых месторождений.

В учебно-методическом пособии рассмотрены основные вопросы коррозии нефтепромыслового оборудования, причины возникновения и защита оборудования. Представлена современная классификация видов коррозии, даны методы активной и пассивной защиты от коррозии.

© Долгих С.А., Крупин С.В., Мухаматдинов И.И., Кутлин Т.О., 2020  
© Казанский университет, 2020

## Оглавление

Содержание и главы	Номера страниц
Сокращения	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ПЛАСТОВЫЕ ЖИДКОСТИ И ГАЗЫ	13
2 МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ	21
3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	55
4 АВАРИЙНОСТЬ ТРУБОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ	79
ВОПРОСЫ И ОТВЕТЫ	80
ЗАДАЧИ ПО ТЕМЕ «КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ»	89
ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ	91
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	110

### ***Сокращения***

ВРП – водорастворимый полимер

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс

З-С – Западно-Сибирский регион

ИК – ингибитор коррозии

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

НГДУ – нефтегазодобывающее управление

ОГ – олефильно-гидрофобный баланс

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПН – переработка нефти

ТЭЖ – топливно-энергетический комплекс

pH – концентрация ионов водорода

## **ВВЕДЕНИЕ**

Коррозия от лат. Corrosio – разъедание. В самом общем смысле это переход металлов при контакте с окружающей средой из состояния простого вещества в химические соединения. Процессы коррозии наносят большой ущерб, на возмещение которого тратится четвертая часть производимого в мире железа и около 10% других металлов.

### **Виды коррозии**

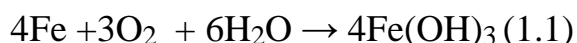
Для большинства металлов форма простого вещества термодинамически неустойчива. Это подтверждает и тот факт, что в природе в чистом виде встречаются только благородные металлы, например, золото, серебро, платина. Остальные металлы, как правило, добываются из химических соединений – минералов и руд, и процесс их добычи связан с большими энергозатратами.

Так, железо добывают из оксидов железа (минералов магнетита, гематита, мартита); гидроксидов (гетита и гидрогетита); карбонатов (сидерита и сидероплезита); силикатов (шамозита и тюрингита).

Алюминий получают при переработке бокситов, алунитовых и нефелин-апатитовых руд. Медь добывают из оксидных и сульфидных руд.

Продукты коррозии металлов в большинстве случаев имеют тот же (или сходный) состав, что и руды, из которых эти металлы добывают.

К примеру, изменение функции Гиббса в одной из реакций ржавления железа



Составляет минус 1159,02 кДж; следовательно, это самопроизвольный процесс. Возникающие в ходе этой реакции красноват0-коричневые, нерас-

творимые в воде кристаллы гидроксида железа (111) по своему составу идентичны минералу берналиту. Можно сказать, что коррозия металлов – самопроизвольный процесс, обратный металлургическим процессам.

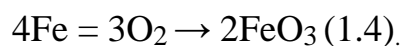
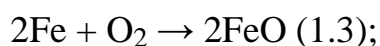
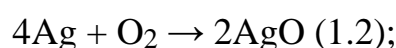
Причиной, по которой металлы способны, тем не менее длительное время оставаться в чистом виде, зачастую является пассивация поверхности. Так, изделия из алюминия защищает от коррозии оксидная пленка, мгновенно появляющаяся при контакте этого металла с воздухом.

Принято различать химическую и электрохимическую коррозию.

К химической коррозии относят реакции, протекающие при взаимодействии металлов с газами, (в том числе и с воздухом) в отсутствии влаги, а также в непроводящих электрический ток жидкостях, химическую коррозию часто называют газовой коррозией.

К этому типу коррозии относятся, в частности, процессом образования на поверхности металлов (Cu, Ti, Cr, Zn, Al и др.) тонких пленок, приводящих к пассивности.

Примерами химической коррозии могут служить реакции окисления серебра или железа кислородом:



К химической коррозии относят процесс потемнения серебра вследствие образования на его поверхности тонкой пленки  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Гораздо чаще, чем с химической, приходится сталкиваться с электрохимической коррозией металлов. Признаками электрохимического характера коррозии является то, что она протекает:

- при контакте металлов с растворами электролитов;
- в связи с возникновением в системе электрического тока;
- в результате протекания двух сопряженных окисления и восстановления;
- в результате возникновения на поверхности металла микрогальванических элементов.

Причиной коррозии может быть также влияния на металлические конструкции блуждающих токов, в этом случае говорят об электрохимической коррозии.

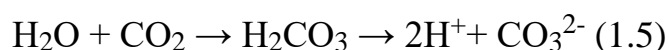
Если протеканию коррозионных процессов способствует жизнедеятельность различным микроорганизмов, то такие процессы отнесут к биокоррозии.

### **Причины и механизм электрохимической коррозии**

Электрохимическая коррозия протекает в местах, где металл контактирует с растворами электролитов.

Это может быть морская вода или речная вода, которая содержит достаточно большое количество растворенных солей, грунтовые или дождевые воды. Это могут быть технические растворы солей, кислот, щелочи. Это может быть тончайшая пленка влаги, которая образуется на поверхности металлического изделия при его контакте с воздухом.

В зависимости от температуры воздух может содержать воду в количестве до 3% по объему. В такой невидимой пленке растворяется присутствующий в воздухе углекислый газ:



Таким образом, можно утверждать, что в окружающем нас мире металлические предметы всегда находятся в контакте с растворами электролитов.

Но причина электрохимической коррозии – не сам по себе контакт металла и электролита. Если бы зона этого контакта была во всех точках идеально одинакова, то коррозионного разрушения металла не происходило бы. Процесс коррозии происходит по причине существования микронеоднородностей поверхности, в следствие чего на ней образуются катодные и анодные участки.

К неоднородностям, вызывающим коррозию, можно отнести:

- различный состав поверхности металла, присутствие в нем примесей и включений;
- неоднородность покрывающих метал защитных пленок;
- различную концентрацию моли состав электролита на разных участках поверхности;
- различную толщину водной пленки на поверхности;
- наличие разности температур;
- газличное освещения участков металла;
- различие в возможности доступа кислорода к поверхности;
- дефекты кристаллической решетки металла;
- различные нагрузки, трение и деформация участков металлических конструкций при их эксплуатации;
- неравномерное распределение деформаций в металле после его механической обработки и др.

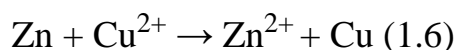
Любое из этих различий приводит к тому, что между участками поверхности возникает разность потенциалов. Чем выше эта разность, тем быстрее идет процесс коррозии.

Обычно одновременно действуют сразу несколько из перечисленных факторов.

Чтобы разобраться в механизмах коррозии можно рассмотреть элемент Даниэля – Якоби, если опустить пластинку цинка не в раствор  $ZnSO_4$ , а в раствор  $CuSO_4$ .

Самопроизвольная реакция:





Которая в элементе Даниэля – Якоби протекает в форме двух полуреакций окисления и восстановления, разделенных в пространстве, теперь пойдет непосредственно у поверхности цинковой пластинки.

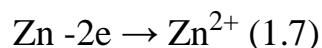
Атомы цинка будут терять электроны и переходить к поверхности пластины в раствор в виде ионов. Поверхность пластинки будет «разъедаться».

Ионы меди, получая электроны от цинка, будут восстанавливаться до металла. Образующиеся атомы меди не будут встраиваться в кристаллическую решетку цинка, а сформируют на его поверхности микроскопически маленькие кристаллики.

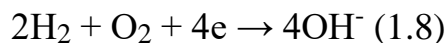
При достаточно большом количестве электролита такой процесс будет идти до конца, пока цинковая пластина не растворится полностью, а вместо нее не возникнет высокодисперсный порошок из медных кристалликов.

Допуская, что цинковая пластинка не на сто процентов состоит из цинка, а содержит примесь железа в виде мелкокристаллических вкраплений (до 0.1%), а также свинца и меди, а также тонкая водная пленка, содержащая растворенную уголекислоту ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ).

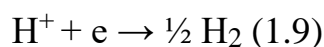
При этом на поверхности возникнут короткозамкнутые гальванические элементы, в которых цинк играет роль анода:



Если среда близка к нейтральной, то на катодный процесс отвечает растворенный в воде кислород, который, получая электроны, образует гидроксильные группы:



Если среда достаточно кислая, то на микроскопических катодных участках протекает реакция восстановления водорода:



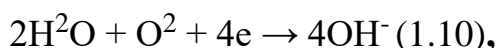
Ионы цинка  $\text{Zn}^{2+}$ , соединяясь с гидроксид-ионами  $\text{OH}^-$ , превращаются в нерастворимый гидроксид  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Металлы высокой степени чистоты слабо подвергаются электрохимической коррозии. Наличие примесей железа ускоряет коррозию цинка примерно в 150 раз.

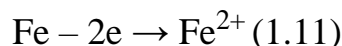
Одним из видов коррозии является коррозия в условиях неравномерной аэрации. Коррозия при неравномерной аэрации опасна для трубопроводов, свай и других находящихся в земле металлических конструкций. Этот вид коррозии особенно опасен для обшивки судов. Процессы окисления в случае различной аэрации поверхности металла идут в той зоне, которая беднее кислородом, хотя именно кислород стимулирует процесс коррозии.

Например, если поместить железную пластину в емкость с водой, та, чтобы ее часть оставалась над поверхностью, то покрываться ржавчиной будет не хорошо снабжающаяся кислородом верхняя часть, а находящая в воде нижняя. У стального судна коррозия будет идти наиболее интенсивно в нижней части корпуса, в области глубокого погружения, то есть в области наименьшей концентрации растворенного кислорода.

В области хорошо снабжающейся кислородом, идет катодная реакция



а там, куда кислород поступает слабее – анодная



По степени опасности неравномерной аэрации различные металлы можно расположить в ряд: цинк (наиболее подвержен данному виду коррозии), хром, углеродистая сталь, чугун, алюминий, медь, свинец, нержавеющая сталь, висмут, тантал, титан (обладает наилучшими коррозионными характеристиками).

Коррозию железа при неравномерной аэрации можно в лабораторных условиях наблюдать, поставив следующий эксперимент.

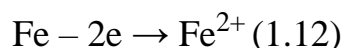
В колбу наливается подсолонная NaCl вода, загущенная агар-агаром (для уменьшения процесса диффузии). В колбу добавляются также индикаторы – фенолфталеин и гексацианоферрат калия  $K_4[Fe(CN_6)]$ .

В колбу помещается 15-сантиметровый стальной гвоздь, таким образом, чтобы что бы верхняя его часть оставалась над поверхностью.

В результате неравномерного поступления кислорода к верхней и нижней частям гвоздя создается гальванический элемент.

Через некоторое время можно наблюдать порозовение жидкости в верхней части колбы (реакция фенолфталеина на появление гидроксид-ионов).

У дна колбы будет наблюдаться синее окрашивание. В нижней части гвоздя происходит анодный процесс:



### **Защита от электрохимической коррозии**

Методы защиты металлов от коррозии можно подразделить на следующие группы.

1. Изоляция поверхности от коррозионной среды. Сюда можно отнести различные виды покрытий: краски, лаки, эмали и др.

К этой же группе относятся металлические покрытия. Желательно, чтобы защитный металл легко пассивировался, то ест покрывался сплошной

окисной пленкой. Пленки могут образоваться также в результате хемосорбции на поверхности металла.

Чем толще металлическое покрытие, тем дольше его срок защитного действия.

Металл покрытия чаще всего выбирают таким образом, чтобы его потенциал был более отрицательным, чем у защищаемого металла. В этом случае покрытие называют анодным. Так железо покрывают слоем цинка – оцинковывают. В этом случае коррозия заключается в окислении цинка.

Используют также многослойные покрытия, например, покрывают железо медью, а поверх нее – никелем. Такая комбинация широко применяется в качестве защитно-декоративных покрытий. В этом случае электродами гальванического элемента будут никель и медь, а железо останется на «стороне».

2. Легирование металлов. Легирование – введение в состав металлических сплавов компонентов, которые вызывают пассивность металла вследствие образования поверхности прочных оксидных пленок. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др. В медь и бронзу добавляют цинк. При введении хрома в состав железа на поверхности возникает пленка  $Cr_2O_3$ , защищающая металл от коррозии.

Легирование может быть объемным (металлургическое) и поверхностным (ионное). К объемному легированию прибегают, если невозможно использовать другие способы защиты изделия от коррозии. Объемное легирование проводят при выплавке металлов; оно относится к дорогим способам защиты. Поверхностному легированию подвергаются уже готовые изделия.

3. Снижение агрессивности среды. В зависимости от конкретной ситуации это может быть нейтрализация кислых растворов, очистка, либо деаэрация воды, осушение воздуха и др.

4. Введение ингибиторов коррозии. Ингибиторы – вещества, препятствующие коррозии или замедление ее. Хорошие ингибиторы способны за-

медлить коррозию в более чем в тысячу раз. К ингибиторам относятся упоминавшиеся выше пассивирующие вещества. Первые ингибиторы коррозии были найдены уже в древности. При изготовлении дамасских клинков мастера использовали растворы кислоты с добавками муки, крахмала, дрожжей, которые можно считать одними из первых ингибиторов. На Урале – оружейники с той же целью – чтобы кислота растворяла железную окалину, не затрагивая сам металл – добавляли отруби в серную кислоту. К доступным ингибиторам атмосферной коррозии относятся нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ . Хорошими ингибиторами являются многие органические вещества. Одно из наиболее ценных – это бензоат натрия, он способен защищать не только железо, но и цветные металлы, которые находятся в контакте с железом.)

Электрохимическая защита (или катодная защита) от коррозии заключается в том, что защищаемую деталь делают катодом. Катодная защита применяется для защиты от коррозии больших объектов:

- трубопроводов;
- резервуаров;
- металлических свай в грунте;
- опор мостов;
- морских причалов;
- днища судов и т.п.

Различают протекторную электрохимическую защиту и защиту наложенным током.

Протекторная защита – это наиболее распространенная форма катодной защиты. Она производится путем подключения к защищаемому сооружению протектора. Протектор – это чаще всего просто пластина металла с потенциалом, более низким, чем у защищаемого металла.

Образуется гальванический элемент, в котором металл – протектор является анодом, а защищаемый металл – катодом.

Протекторы периодически менять, так как они обеспечивают защиту металла до тех пор, пока сами полностью не разрушатся (поэтому протекторы называют жертвенными электродами. Так как крупные металлические конструкции изготавливаются из железа, в качестве протектора могут использоваться металлы с более отрицательным, чем у железа, электродным потенциалом. Чаще всего применяют цинковые и магниевые протекторы.

Чем больше разность потенциалов защищаемого металлов и протектора, тем больше радиус защитного действия. Анодные цинковые протекторы устанавливаются на обшивку корпуса ниже ватерлинии. Магниевые протекторы применяют для защиты магистральных трубопроводов, емкостей для хранения нефти и т.д.

Протекторная защита обычно применяется совместно с лакокрасочными покрытиями. Превратить защищаемый металл в катод можно и при помощи внешнего источника тока. Такой метод электрохимической защиты называется защитой наложенным током.

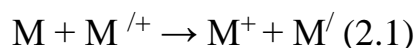
Защищаемый объект подключается к отрицательному полюсу внешнего источника тока, а к положительному полюсу присоединяют вспомогательный анод – железную пластину, которую закапывают в землю.

## **1 ПЛАСТОВЫЕ ЖИДКОСТИ И ГАЗЫ**

Все знают о важности борьбы с коррозией и понимание ее основных принципов, которые дают некоторые указания на то, как ее можно проконтролировать. Поскольку годовые убытки от коррозии составляют около 1% национального продукта организация борьбы с коррозией может иметь значительный экономический эффект.

### **1.1 Термодинамика коррозии**

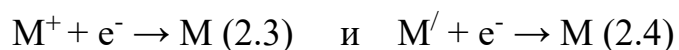
Термодинамический признак вероятности коррозии формулируется на основе равновесной электрохимии. Реакция



Имеет тенденцию к самопроизвольному протеканию вправо, если

$$E_e(M'^+ | M') > E_e(M^+ | M') \quad (2.2)$$

где  $E_e$ =(равновесные) электродные потенциалы двух полуреакций



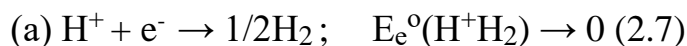
Одной из наиболее важных полуреакций являются



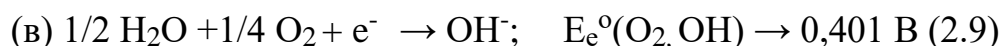
Поскольку эта полуреакция идет в паре с другой полуреакцией, то она ответственна за разрушение стальных изделий. В последующем изложении Эткинс часто отождествляет  $M$  с  $Fe$ .

Часто окисление  $M \rightarrow M^+$  обусловлено восстановлением протонов или кислорода:

В кислом растворе:

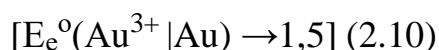


В щелочном растворе:



Поскольку все три электродных потенциала больше  $E^\circ(\text{Fe}^+/\text{Fe}_2)$ , все они могут обуславливать коррозию железа.

В противоположность этому электродные потенциалы так называемых благородных металлов, например, золота, очень положительны.



И поэтому такие металлы не корродируют во влажном воздухе.

Приведенные стандартные электродные потенциала подразумевают, что концентрации ионов отклоняются от единичной концентрации, электродные потенциалы могут быть совершенно другими и поэтому коррозия может стать термодинамически возможной.

В частности, электродные потенциалы двух кислородных реакций (а) и (б) зависят от рН следующим образом





$$E_e(\text{б}) \rightarrow E_e^0(\text{б}) - (RT / F) \ln a_{\text{H}^+} \rightarrow (1,23\text{В}) - 0,059\text{В}) \text{pH} \quad (2.12)$$

и, следовательно, возможность протекания ряда реакций окисления от pH среды.

## 1.2 Кинетика коррозии

Придя к выводу что, система нестабильная, мы должны знать насколько быстро.

Она буде корродировать, а зная это мы должны посмотреть, можно ли уменьшить скорость коррозии. Как некоторые факторы влияют на скорость реакции коррозии, имеющей термодинамическую тенденцию к протеканию.

Капля на рисунке 1.1 слегка подкислена или слегка подщелачена и содержащую некоторое количество кислорода и находящаяся в контакте с металлом (М) с включениями примеси (М').



Рис. 1.1. Модель коррозионной системы

Эта модель показывает, что коррозионная система по существу представляет электрохимический элемент, при этом электродами являются М и М', а электролитом служит капля воды и цепь замыкается контактом М и М'.

Если допустить, что разность потенциалов между одной частью раствора и другой пренебрежимо мала, то при протекании коррозии разность потенциалов на межфазной границе метал-электролит будет такой же, как на поверхности примесь –  $\phi$  электролит. Эта общая разность потенциалов называется коррозионной разностью потенциалов и записывается как  $\Delta \phi_e$ .

Скорость коррозии можно измерить по общему току ухода ионов  $M^+$  с поверхности металлов – току коррозии  $J^e$ .

Скорость коррозии можно измерить по общему току ухода ионов  $M^+$  с поверхности металлов – току коррозии  $J^e$ .

Поскольку в любом случае ток ухода  $M$  должен быть направлен к  $M'$ , ток коррозии равен также общему току  $M^{+/}$ , по направлению к примесному включению. Приняв, что площадь металла примеси, покрытые водой равны  $A$  и  $A'$ , ток коррозии можно записать так же через плотность тока:

$$J^e = A' J^e(=> M' \text{ результирующий}) J^e(<= M, \text{ результирующий}) \quad (2.13)$$

Основные заключения:

Во-первых: скорость коррозии зависит от площади поверхности металла и примесей:

Если примесей нет, то  $A'=0$  и мы должны ожидать, что коррозии не будет. Отсюда тривиальные выводы:

Необходим метод замедления скорости коррозии  $\rightarrow$  поверхность следует покрыть пленкой (краской), чтобы не было площадей примеси, открытых для влажной окружающей среды. При прочих равных условиях скорость больше, когда  $(E_e(M^{+/} | M'))$  значительно больше  $E_e(M^+ | M')$ ; Таким образом быстрая коррозия может происходить, если металл и примеси имеют сильно отличающиеся электродные потенциалы.

### 1.3 Ингибирование коррозии

Для ингибирования коррозии применяют ряд методов: покрытие поверхности непроницаемым слоем. Так краска предотвращает поступление влажного воздуха. Однако, в случае дефектов в слое краски коррозия может происходить под краской. Другая форма поверхностного покрытия достигается гальванизацией; так железо покрывают цинком. При этом электродный потенциал реакции  $1/2\text{Zn}^{2+} + e \rightarrow 1/2\text{Zn}$  равен  $-0,76 \text{ В}$ ; то есть более отрицателен, чем потенциал восстановления железа, коррозия цинка более предпочтительна и железо сохраняется.

В противоположность этому лужение железа приводит к очень быстрой коррозии железа, если поцарапать слой олова, потенциал восстановления олова равен  $-0.14 \text{ В}$  и это вызывает окисление железа.

### 1.4 Катодная защита

Другим методом защиты является изменение потенциала материала путем нагнетания электронов, которые в избыточном количестве расходуются на реакцию восстановления кислорода, и нет необходимости в ионизации железа. Таким путем обеспечения избыточного запаса электронов служит катодная защита. Катодная защита достигается соединением материала с имеющим более отрицательный потенциал металлом, таким как магний ( $-2,363 \text{ В}$ ). Таким образом магний действует как жертвенный анод снабжая своими собственными электронами железо и разрушаясь в этом процессе. Сменяемые эпизодически блоки магния стоят дешевле, чем защищаемый железный объект (корабль, трубопровод и т.п). Другим методом снабжения электронами является катодная защита с использованием тока от внешнего источника.

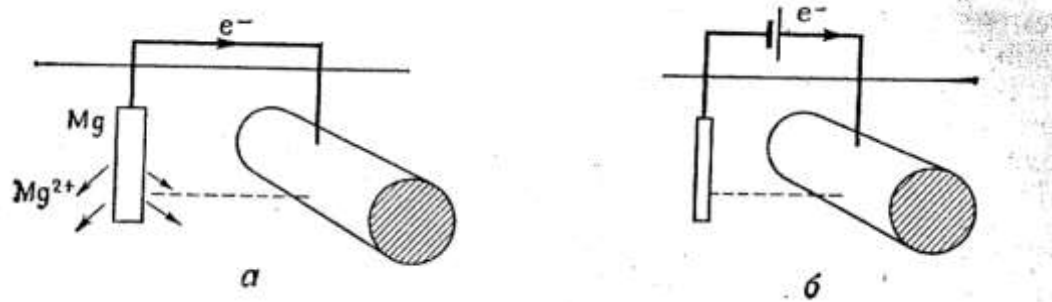


Рис. 1.2. Катодная защита от коррозии: а) с жертвенным анодом, б) с наложенным током

## 2 МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

### 2.1 Коррозия нефтепромыслового оборудования

#### 2.1.1 Коррозия металлов. Виды коррозии металлов

Материалы из металлов под химическим или электрохимическим воздействием окружающей среды подвергаются разрушению, которое называется коррозией. Коррозия металлов вызывается окислительно-восстановительными реакциями, в результате которых металлы переходят в окисленную форму и теряют свои свойства, что приводит в негодность металлические материалы.

Можно выделить 3 признака, характеризующих коррозию:

Коррозия – это с химической точки зрения процесс окислительно-восстановительный.

Коррозия – это самопроизвольный процесс, возникающий по причине неустойчивости термодинамической системы металл – компоненты окружающей среды.

Коррозия – это процесс, который развивается в основном на поверхности металла. Однако, не исключено, что коррозия может проникнуть и вглубь металла.

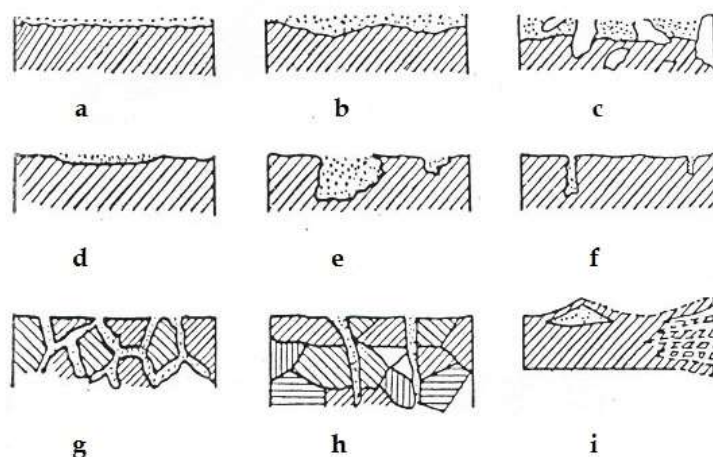


Рис. 2.1. Виды коррозии металлов: а – равномерная – охватывает всю поверхность равномерно; б – неравномерная; с – избирательная; д – местная

пятнами – корродируют отдельные участки поверхности; e – язвенная (или питтинг); f – точечная; g – межкристаллитная – распространяется вдоль границ кристалла металла; h – растрескивающая; i – подповерхностная.

С точки зрения механизма коррозионного процесса можно выделить два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия металлов — это результат протекания таких химических реакций, в которых после разрушения металлической связи, атомы металла и атомы, входящие в состав окислителей, образуют химическую связь. Электрический ток между отдельными участками поверхности металла в этом случае не возникает. Такой тип коррозии присущ средам, которые не способны проводить электрический ток – это газы, жидкие неэлектролиты. Химическая коррозия металлов бывает газовой и жидкостной.

Газовая коррозия металлов – это результат действия агрессивных газовых или паровых сред на металл при высоких температурах, при отсутствии конденсации влаги на поверхности металла. Это, например, кислород, диоксид серы, сероводород, пары воды, галогены. Такая коррозия в одних случаях может привести к полному разрушению металла (если металл активный), а в других случаях на его поверхности может образоваться защитная пленка (например, алюминий, хром, цирконий).

Жидкостная коррозия металлов – может протекать в таких неэлектролитах, как нефть, смазочные масла, керосин и др. Этот тип коррозии при наличии даже небольшого количества влаги, может легко приобрести электрохимический характер.

При химической коррозии скорость разрушения металла пропорциональна скорости химической реакции и той скорости с которой окислитель проникает сквозь пленку оксида металла, покрывающую его поверхность. Оксидные пленки металлов могут проявлять или не проявлять защитные свойства, что определяется сплошностью.

Сплошность такой пленки оценивают величине фактора Пиллинга—Бэдвордса:

( $\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}}$ ) по отношению объема образовавшегося оксида или другого какого-либо соединения к объему израсходованного на образование этого оксида металла

$$\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} = M_{\text{ок}} \cdot \rho_{\text{Ме}} / (n \cdot A_{\text{Ме}} \cdot \rho_{\text{ок}}) \quad (3.1),$$

где  $V_{\text{ок}}$  — объем образовавшегося оксида,  $V_{\text{Ме}}$  — объем металла, израсходованный на образование оксида,  $M_{\text{ок}}$  — молярная масса образовавшегося оксида,  $\rho_{\text{Ме}}$  — плотность металла,  $n$  — число атомов металла,  $A_{\text{Ме}}$  — атомная масса металла,  $\rho_{\text{ок}}$  — плотность образовавшегося оксида

Оксидные пленки, у которых  $\alpha < 1$ , не являются сплошными и сквозь них кислород легко проникает к поверхности металла. Такие пленки не защищают металл от коррозии. Они образуются при окислении кислородом щелочных и щелочно-земельных металлов (исключая бериллий). Оксидные пленки, у которых  $1 < \alpha < 2,5$  являются сплошными и способны защитить металл от коррозии.

При значениях  $\alpha > 2,5$  условие сплошности уже не соблюдается, вследствие чего такие пленки не защищают металл от разрушения. Ниже представлены значения  $\alpha$  для некоторых оксидов металлов.

металл	оксид	$\alpha$	металл	оксид	$\alpha$
K	K <sub>2</sub> O	0,45	Zn	ZnO	1,55
Na	Na <sub>2</sub> O	0,55	Ag	Ag <sub>2</sub> O	1,58
Li	Li <sub>2</sub> O	0,59	Zr	ZrO <sub>2</sub>	1,60
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Sr	SrO	0,66	Be	BeO	1,67
Ba	BaO	0,73	Cu	Cu <sub>2</sub> O	1,67
Mg	MgO	0,79	Cu	CuO	1,74
Pb	PbO	1,15	Ti	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76
Cd	CdO	1,21	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14
Sn	SnO <sub>2</sub>	1,33	W	WO <sub>3</sub>	3,35
Ni	NiO	1,52			

Рис 2.2. Оценка величины фактора Пиллинга – Бэдвордса

### 2.1.2 Электрохимическая коррозия металлов

Электрохимическая коррозия металлов – это процесс разрушения металлов в среде различных электролитов, который сопровождается возникновением внутри системы электрического тока.

При таком типе коррозии атом удаляется из кристаллической решетки результате двух сопряженных процессов:

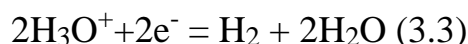
Анодного – металл в виде ионов переходит в раствор.

Катодного – образовавшиеся при анодном процессе электроны, связываются деполяризатором (вещество — окислитель).

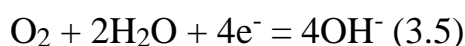
Сам процесс отвода электронов с катодных участков называется деполяризацией, а вещества, способствующие отводу – деполяризаторами. Наибольшее распространение имеет коррозия металлов с водородной и кислородной деполяризацией.

Водородная деполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в кислой среде





Кислородная деполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в нейтральной среде



Все металлы, по их отношению к электрохимической коррозии, можно разбить на 4 группы, которые определяются величинами их стандартных электродных потенциалов:

Активные металлы (высокая термодинамическая нестабильность) – это все металлы, находящиеся в интервале щелочные металлы — кадмий ( $E^0 = -0,4 \text{ В}$ ). Их коррозия возможна даже в нейтральных водных средах, в которых отсутствуют кислород или другие окислители.

Металлы средней активности (термодинамическая нестабильность) – располагаются между кадмием и водородом ( $E^0 = 0,0 \text{ В}$ ). В нейтральных средах, в отсутствие кислорода, не корродируют, но подвергаются коррозии в кислых средах.

Малоактивные металлы (промежуточная термодинамическая стабильность) – находятся между водородом и родием ( $E^0 = +0,8 \text{ В}$ ). Они устойчивы к коррозии в нейтральных и кислых средах, в которых отсутствует кислород или другие окислители.

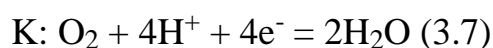
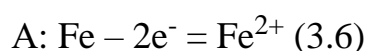
Благородные металлы (высокая термодинамическая стабильность) – золото, платина, иридий, палладий. Могут подвергаться коррозии лишь в кислых средах при наличии в них сильных окислителей.

Электрохимическая коррозия может протекать в различных средах. В зависимости от характера среды выделяют следующие виды электрохимической коррозии:

Коррозия в растворах электролитов – в растворах кислот, оснований, солей, в природной воде.

Атмосферная коррозия – в атмосферных условиях и в среде любого влажного газа. Это самый распространенный вид коррозии.

Например, при взаимодействии железа с компонентами окружающей среды, некоторые его участки служат анодом, где происходит окисление железа, а другие – катодом, где происходит восстановление кислорода:



Катодом является та поверхность, где больше приток кислорода.

Почвенная коррозия – в зависимости от состава почв, а также ее аэрации, коррозия может протекать более или менее интенсивно. Кислые почвы наиболее агрессивны, а песчаные – наименее.

Аэрационная коррозия – возникает при неравномерном доступе воздуха к различным частям материала.

Морская коррозия – протекает в морской воде, в связи с наличием в ней растворенных солей, газов и органических веществ.

Биокоррозия – возникает в результате жизнедеятельности бактерий и других организмов, вырабатывающих такие газы как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др., способствующие коррозии металла.

Электрокоррозия – происходит под действием блуждающих токов на подземных сооружениях, в результате работ электрических железных дорог, трамвайных линий и других агрегатов.

## **2.2 Методы защиты от коррозии металла**

Основной способ защиты от коррозии металла – это создание защитных покрытий – металлических, неметаллических или химических.

### **2.2.1 Металлические покрытия**

Металлическое покрытие наносится на металл, который нужно защитить от коррозии, слоем другого металла, устойчивого к коррозии в тех же условиях. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с более отрицательным потенциалом (более активный), чем защищаемый, то оно называется анодным покрытием. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с более положительным потенциалом (менее активный), чем защищаемый, то оно называется катодным покрытием.

Например, при нанесении слоя цинка на железо, при нарушении целостности покрытия, цинк выступает в качестве анода и будет разрушаться, а железо защищено до тех пор, пока не израсходуется весь цинк. Цинковое покрытие является в данном случае анодным.

Катодным покрытием для защиты железа, может, например, быть медь или никель. При нарушении целостности такого покрытия, разрушается защищаемый металл.

### **2.2.2 Химические покрытия**

В этом случае защищаемый металл подвергают химической обработке с целью образования на поверхности пленки его соединения, устойчивой к коррозии. Сюда относятся:

- 1) Оксидирование – получение устойчивых оксидных пленок ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  и др.);
- 2) Фосфатирование – получение защитной пленки фосфатов ( $Fe_3(PO_4)_2$ ,  $Mn_3(PO_4)_2$ );
- 3) Азотирование – поверхность металла (стали) насыщают азотом;

4) Воронение стали – поверхность металла взаимодействует с органическими веществами;

5) Цементация – получение на поверхности металла его соединения с углеродом.

Изменение состава технического металла также способствует повышению стойкости металла к коррозии. В этом случае в металл вводят такие соединения, которые увеличивают его коррозионную стойкость.

Изменение состава коррозионной среды (введение ингибиторов коррозии или удаление примесей из окружающей среды) тоже является средством защиты металла от коррозии.

Электрохимическая защита основывается на присоединении защищаемого сооружения катоду внешнего источника постоянного тока, в результате чего оно становится катодом. Анодом служит металлический лом, который разрушаясь, защищает сооружение от коррозии.

Протекторная защита – один из видов электрохимической защиты – заключается в следующем.

К защищаемому сооружению присоединяют пластины более активного металла, который называется протектором. Протектор – металл с более отрицательным потенциалом – является анодом, а защищаемое сооружение – катодом.

Соединение протектора и защищаемого сооружения проводником тока, приводит к разрушению протектора.

### **2.3 Физико-химические причины коррозии и ее сущность**

Из курса физической химии (ФХ) известно, что возможность самопроизвольного протекания химической реакции определяется знаком изменения термодинамического потенциала (энергии Гиббса). Для процессов, протекающих при постоянстве давления и температуры, удобно воспользоваться

энергией Гиббса: процесс протекает самопроизвольно, если он сопровождается убылью энергии Гиббса. Следовательно, коррозия металла при данных условиях возможна, если  $\Delta G < 0$ .

Согласно справочным данным окислы и гидроокиси подавляющего большинства металлов кроме  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgO}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  термодинамически стабильны, поскольку  $\Delta G$  образования этих соединений меньше нуля. Следовательно, только золото и серебро могут существовать в естественных условиях в чистом виде, а большинство металлов в земной коре находится в их устойчивом, стабильном состоянии.

Отличительной особенностью коррозионных процессов является их сложность и многостадийность. Обычно коррозионный процесс состоит из трех основных стадий:

- 1) Транспортировка реагирующих веществ к поверхности раздела;
- 2) Собственно, гетерогенной реакции;
- 3) Отвода продуктов реакции из реакционной зоны.

В настоящее время под коррозией понимают «самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой».

## **2.4 Химическая коррозия металлов и сплавов**

Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии металлов является газовая коррозия (атмосферная коррозия) металлов (окисление) в газах при высоких температурах. Она имеет место при работе многих металлических деталей и аппаратов и при проведении многочисленных процессов обработки металлов при высоких температурах.

Применительно к окислению металлических изделий реакция соединения металла с кислородом обладает той особенностью, что образующаяся оксидная пленка все более и более изолирует металл от газовой фазы и поэтому скорость окисления часто управляется не химической реакцией, а перемещением реагирующих частиц через пленку оксида, т.е. процессом диффузии.

Скорость и характер процесса окисления металлов зависит от многих факторов.

Внешними называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость движения среды и др.).

Внутренними называют факторы, связанные с составом и структурой сплава, внутренними напряжениями в металле, характером обработки металла и др.

### **2.4.1 Температура процесса окисления**

Окисная пленка на металле образуется при любой температуре, если в атмосфере присутствует кислород.

Однако в зависимости от температуры пленка растет с разной скоростью, достигает различной толщины и даже может иметь различный химический состав и структуру.

С повышением температуры процессы окисления металлов протекают значительно быстрее, несмотря на уменьшение их термодинамической возможности.

Например, зависимость поглощенных молекул кислорода на  $1 \text{ см}^2$  медного образца от времени при различных температурах и давлениях кислорода различна. При  $20^\circ\text{C}$  окисление идет сначала быстро, а спустя два часа достигает предела при толщине пленки  $24 \text{ \AA}$ . При  $74^\circ\text{C}$  окисление происходит быстро, и пленка достигает значительной толщины. При  $-183^\circ\text{C}$  толщина пленки не превышает мономолекулярной величины.

При умеренных температурах вплоть до  $250 - 300^\circ\text{C}$  медь покрывается пленкой закиси  $\text{Cu}_2\text{O}$  красного цвета. Выше этого предела образуется еще и  $\text{CuO}$ , и пленка имеет теперь двухслойную структуру  $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ . При очень высокой температуре окисление может происходить до полного превращения металла в окисел из-за высокой подвижности частиц кислорода и металла в окисле.

## 2.4.2 Влияние природы металлов

В зависимости от поведения при окислении все металлы делятся на три класса:

1. Благородные металлы (Au, Pt и др.), которые не имеют сродства к кислороду, однако образование на поверхности слоя адсорбированного кислорода вполне возможно.

2. Ультралегкие металлы (щелочные и щелочноземельные металлы), которые при окислении дают окисел, занимающий меньший объем, чем металл, использованный для его образования. При этом слой окисла получается пористым и незащитным.

3. Прочие металлы, у которых окисел занимает больший объем, чем объем металла, из которого окисел образовался. В этом случае образуется плотная защитная пленка. К этой группе относятся Fe, Cu, Zn, Pb и некоторые легкие металлы (Al, Be, Ti, Zr).

## 2.4.3 Влияние состава сплава

При высоких температурах ( $\geq 80^\circ\text{C}$ ), с увеличением содержания углерода в стали, скорость ее окисления, а также видимое и истинное обезуглероживание уменьшается вследствие более интенсивного образования окиси углерода, что приводит к торможению окисления железа.

Сера, фосфор, никель не влияют на окисление железа, что связано с повышением защитных свойств образующейся окалины. Хром, алюминий и кремний сильно замедляют окисление железа из-за образования высокозащитных окисных пленок.

## 2.4.4 Состав газовой среды

Влияние состава газовой среды на скорость коррозии металлов велико, специфично для разных металлов и изменяется с температурой.

Никель, относительно устойчивый в среде кислорода, паров воды, углекислого газа, очень сильно корродирует в атмосфере двуокиси серы.

Медь наиболее быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в атмосфере двуокиси серы.

Хром же обладает высокой устойчивостью в атмосфере всех четырех сред. Наличие в коррозионной атмосфере влаги увеличивает скорость коррозии стали в 2-3 раза.

## **2.5 Механизм образования пленок (Гетерогенные процессы)**

Гетерогенными называют процессы, протекающие на поверхности раздела соприкасающихся фаз. К ним относятся химические процессы между веществами, находящимися в различных фазах, горение топлива, окисление металлов газами, процессы на поверхности катализаторов, а также многие физические процессы: растворение газов и твердых веществ в жидкостях, кристаллизация чистых жидкостей и растворов и др.

Важной особенностью гетерогенных процессов является зависимость скорости их протекания от размеров и состояния поверхности раздела фаз. Для гетерогенных процессов также характерна многостадийность; кроме основного процесса, протекающего на поверхности раздела фаз, обязательны стадии, обеспечивающие подвод к этой поверхности исходных веществ и отвод от нее продуктов реакции.

Если определяющей (замедленной) стадией является процесс на поверхности раздела фаз, то гетерогенный процесс протекает в кинетической области. Если замедленными являются стадии транспорта исходных веществ и продуктов реакции путем диффузии, то считается, что гетерогенный процесс протекает в диффузионной области.

В связи с различными зависимостями от температуры кинетика может переходить от кинетических ограничений к диффузионным.

Поскольку гетерогенные процессы проходят на поверхности границы разделения фаз или в пограничном слое, то особенности протекания гетеро-



генных процессов определяются диффузией реагирующих веществ через пограничный слой и адсорбцией исходных веществ на поверхности раздела фаз.

### 2.5.1 Диффузия

Диффузия – самопроизвольный процесс перемещения частиц вещества, приводящий к установлению равномерного распределения концентрации этих частиц в объеме. Движущей силой диффузии является стремление системы к выравниванию химического потенциала в различных частях системы. Первый закон Фика описывается уравнением:  $\frac{dm}{d\tau} = -D \frac{dc}{dx} S$ , при этом коэффициент диффузии имеет размерность  $D = \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}}\right]$ .

Уравнение Фика характеризует количество вещества  $dm$ , переносимое в результате диффузии за единицу времени  $\tau$  через сечение единичной площади  $S$ .

Коэффициент диффузии – это число, равное количеству вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равном единице.

Указанная размерность коэффициента диффузии  $D = [\text{см}^2/\text{с}]$  достигается при использовании соответствующих величин и размерностей  $m$  [моль];  $C$  [моль/см<sup>3</sup>];  $X$  [см];  $S$  [см<sup>2</sup>].

### 2.5.2 Адсорбция

Простейшим выражением физической адсорбции является уравнение Ленгмюра, записанное через концентрацию  $C$ :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \theta = \frac{BC}{1 + BC} \quad (3.8)$$

или, через давление  $P$

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \theta = \frac{BP}{1 + BP} \quad (3.9)$$

где  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\max}$  – текущая и предельная адсорбции из раствора или из газовой фазы;  $B$  – константа адсорбционно-десорбционного равновесия;  $\theta$  – степень заполнения поверхности адсорбента.

При этом диапазон степени заполнения поверхности составляет  $0 \leq \theta \leq 1$ .

Скорость реакции определяется площадью поверхности, на которой происходит адсорбция исходных веществ:

$$V = \frac{1}{S} \frac{dc}{dt} = \frac{K'\theta}{S} = K\theta \quad (3.10).$$

От степени заполнения поверхности адсорбента зависит и порядок реакции. Для очень малых концентраций, когда  $\theta \ll 1$ , скорость будет определяться первым порядком, так как  $V = K\theta$ . При  $\theta \approx 0,5$ , реализуется дробный порядок, поскольку  $V = K\theta^{1/n}$ , а при  $\theta = 1$ , нулевой порядок ( $n = 0$ ), поскольку  $V = K$ .

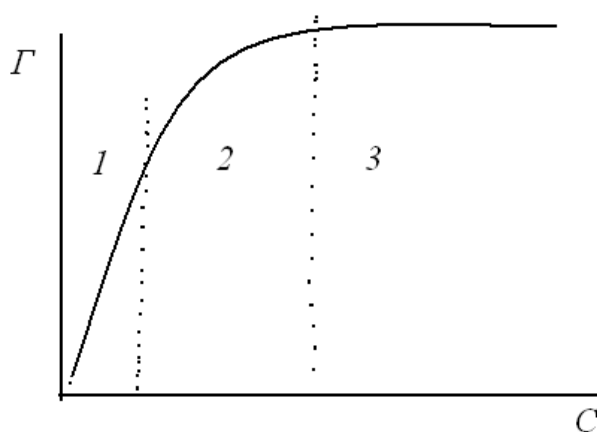


Рис. 2.3. Изотерма адсорбции при различной степени заполнения поверхности адсорбента: 1 –  $V = K\theta$ ; 2 –  $V = K\theta^{1/n}$ ; 3 –  $V = K$

## 2.6 Кинетика окисления металла газами (атмосферная коррозия)

При окислении металлов кислородом образуется оксидная пленка, рост которой определяется различными стадиями:

1.  $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$  – ионизация металла;
2.  $\sim \rightarrow O_2$  – перенос кислорода к поверхности раздела фаз;
3.  $O_2/MeO$  – адсорбция кислорода на оксидной пленке;
4.  $O + 2e^- = O^{2-}$  – ионизация кислорода;
5.  $\sim \rightarrow O^{2-}$  – диффузия иона кислорода в оксидной пленке;
6.  $Me^{n+} + O^{2-} \rightarrow Me_mO_n$  – реакция образования оксида.

В случае атмосферной коррозии суммарная скорость определяется скоростью процесса диффузии ионов кислорода через оксидную пленку. На первой стадии, когда еще нет оксидной пленки, замедленной стадией является образование этой пленки, то есть происходит кинетическое ограничение процесса. В ходе роста оксидной пленки её толщина возрастает и ограничительной становится стадия диффузии ионизированного кислорода через оксидную пленку. Таким образом, скорость атмосферной коррозии лимитируется и диффузионными и кинетическими ограничениями.

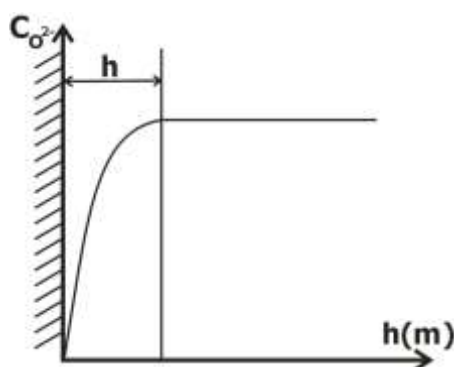


Рис. 2.4. Образование оксидной пленки.  $h$  – толщина оксидной пленки;  $C_o$  – концентрация ионизированного кислорода.

Для стационарного процесса скорость окисления в соответствии с законом Фика определяется концентрацией кислорода. Закон Фика для этой системы записывается через изменение толщины оксидной пленки  $h$ , поскольку толщина пленки пропорциональна массе вещества, переносимого в результате диффузии  $\frac{dh}{d\tau} = -D\left(\frac{C_0 - C}{h}\right) = K C$ , где  $C_0$  и  $C$  - концентрация ионизированного кислорода на внешней границе оксидной пленки и в месте её формирования. Из этого соотношения появляется возможность записать концентрацию ионизированного кислорода в месте реакции:

$$C = \frac{D C_0}{K h + D} \quad (3.11)$$

где  $K$  – константа скорости,  $C_0$  – концентрация ионизированного кислорода на внешней границе оксидной пленки;  $h$  – расстояние переноса ионов кислорода или толщина оксидной пленки.

В результате подстановки значений концентрации ионов кислорода получаем выражение

$$\frac{dh}{d\tau} = K \frac{D C_0}{K h + D} \quad (3.12),$$

интегрируя которое, получаем расчетное уравнение

$$\frac{h^2}{D} + \frac{2h}{K} = 2C_0\tau + const \quad (3.13)$$

Константа уравнения  $const$  при  $t = 0$  и  $h = 0$  также равна нулю. Это уравнение может описывать характерные ситуации:

1) начало окисления, когда толщина оксидной пленки очень мала (предельное значение),

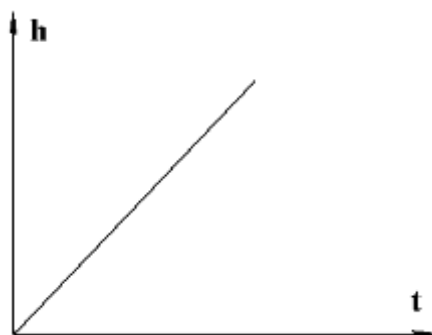


Рис. 2.5 – Уравнение прямой  $h=f(t)$  начало коррозии или образование очень тонкой пленки;  $h \ll h_{\text{пред}}$ ;  $h = kC_0\tau$

2) стационарный режим окисления с диффузионным ограничением,

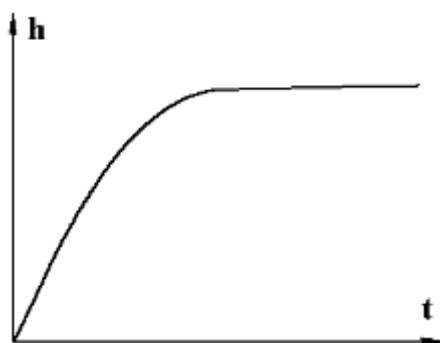


Рис. 2.6 – Стационарный режим окисления, толщина оксидной пленки растет по уравнению  $h = \sqrt{2C_0D\tau}$

Уравнение параболы ( $h = \sqrt{2C_0D\tau}$ ) соответствует процессу самоторможения за счет увеличения толщины оксидной пленки. Такой процесс характерен для случая образования плотной оксидной пленки алюминия. Аналогичный процесс окисления железа характеризуется прямолинейной зависимостью, так как оксидная пленка железа рыхлая, непрочная и не служит препятствием для транспорта ионов кислорода.

## **2.7 Защита от коррозии**

### **2.7.1 Протекторная защита**

В случае контакта двух металлов ускоряется коррозия менее благородного металла и замедляется коррозия более благородного второго металла.

Это так называемый случай полной протекторной защиты металла 2 металлом 1. На металле 1 будет протекать весь анодный процесс. При этом скорость коррозии металла 1 возрастает по сравнению со скоростью коррозии его в отсутствии контакта с металлом 2.

Этот принцип используется в технике для протекторной защиты конструкций и сооружений от коррозии в достаточно электропроводной среде, например, в морской воде. На практике к изделию, нуждающемуся в защите, прикрепляют куски менее благородного металла (к корпусу корабля куски цинка или кадмия).

### **2.7.2 Защита от коррозии методом пассивации**

Многие металлы (Fe, Cr, Ni, Ti, Al и т.д.) корродируют в растворах сильных окислителей значительно медленнее, чем в растворах более слабых окислителей.

Резкое уменьшение скорости коррозии (на несколько порядков) в сильных окислителях, казалось бы противоречащее термодинамическим свойствам металла и окислителя, называют пассивацией. Состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодного процесса электрохимической коррозии, называют пассивным состоянием.

Способность существования некоторых металлов в пассивном состоянии дает возможность практического использования в качестве конструкционных материалов таких металлов (Al, Mg, Ti, Zr и т.д.).

Пассивное состояние металлов связывают либо с образованием фазовой окисной пленки на поверхности металла, экранирующей его от коррозионной среды, либо слоя адсорбированных частиц (чаще всего кислородных), резко меняющих структуру двойного слоя.

### **2.7.3 Защита металлоконструкций внешним током**

Так называемая «катодная защита» металлоконструкций от коррозии является сравнительно старым способом защиты, когда при помощи внешнего источника тока защищаемый металл поляризуют катодно, при этом потенциал металла становится отрицательнее, чем коррозионный или стационарный потенциал в отсутствии тока. Скорость анодного растворения при этом потенциале, поддерживаемым внешним током, уменьшается, но зато скорость катодной реакции возрастает. Плотность тока, которая обеспечивает полную катодную защиту, называется защитным током.

Катодная защита применяется для крупных металлических сооружений, эксплуатируемых в подземных, морских условиях и при контакте с агрессивными химическими средами.

Анодная защита внешним током. Этот метод применим к металлам и сплавам, способным пассивироваться при смещении их потенциала в положительную сторону.

Применение анодной защиты целесообразно в сильно агрессивных средах.

### **2.7.4 Защита металлов от коррозии ингибиторами**

Некоторые вещества, добавляемые в коррозионную среду даже в относительно малых количествах, могут вызывать значительное уменьшение скорости коррозии.

Такие вещества называются ингибиторами коррозии. Эффективность действия ингибитора характеризуют величиной коэффициента торможения  $Y$  или величиной степени защиты  $Z$ .

В н.в. существует следующая классификация ингибиторов:

- 1) по механизму действия – анодные, катодные, экранирующие;
- 2) по составу – органические и неорганические;
- 3) по условиям применения – жидкофазные и парофазные;

4) по признаку зависимости от рН среды жидкофазные ингибиторы делят:

- а) для нейтральных сред;
- б) для кислых сред;
- в) для щелочных сред.

## **2.8 Ингибиторы коррозии нефтепромышленного оборудования**

Значительная часть металлофонда РФ (до 70 – 80 %) контактирует с нефтью, газом, нефтепродуктами т.е. сконцентрирована в топливно-энергетическом комплексе (ТЭК) страны – одной из главных составляющих ее экономики.

В нефтегазовой отрасли это магистральные и промышленные нефте- и газопроводы, обсадные колонны скважин нефтяных и газовых месторождений, резервуары для подготовки и хранения нефти.

Общая масса стали, находящейся под землей, превышает 200 млн тонн, а ее поверхность в зоне коррозионного риска – полтора миллиарда квадратных метров.

Ежегодные убытки от коррозии в США составляют 15 млрд долларов, в ФРГ – 3,5 млрд евро, в Англии – более 1 млрд фунтов стерлингов. В РФ в результате коррозии теряются 16 – 18 млн тонн стали и чугуна в год /3/.

Огромные потери от коррозии – материальные, экономические и особенно экологические (более 30 – 35 %) связаны непосредственно с добычей, хранением, транспортировкой и переработкой нефти.

Согласно Международному стандарту ИСО 8044, коррозия – это физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металлов и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы.



Среди антикоррозионных мероприятий особое внимание заслуживает способ защиты металлов от коррозии путем введения в коррозионно-агрессивную среду ингибиторов.

Применение ингибиторов является одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией. Ингибиторы, введенные в агрессивную среду в очень малых количествах способны уменьшить скорость коррозии во много раз.

Использование ингибиторов позволяет подавлять коррозию практически в любых средах: газовых, в пресной и морской воде; при воздействии кислот, оснований и сильных окислителей, в охлаждающих жидкостях: в моторных маслах; в гетерогенных системах типа вода – углеводороды.

Техническое значение имеют только те вещества, которые оказывают сильное тормозящее действие на коррозионный процесс при малой их концентрации в объеме раствора, порядка  $10^{-3}$  моль/л. Возможность практического применения ингибитора коррозии в значительной степени зависит от того, удовлетворяют ли они современным высоким требованиям по токсичности.

Эффективность ингибиторной защиты зависит от концентрации ингибитора в водной фазе добываемой продукции и способности ингибитора создавать и сохранять сплошную защитную пленку на поверхности оборудования /12/. Ингибиторная защита применяется как самостоятельный метод защиты от коррозии, а также как комплексная защита в сочетании с другими методами.

## **2.9 Характеристика нефтепромысловых сред в зависимости от их коррозионной активности**

Химический фактор пластовых вод, который определяет состав перекачиваемой среды, оказывает основное влияние на скорость коррозии трубопроводов. В настоящее время в РФ существует семь нефтедобывающих бассейнов: Урало-Поволжский, Западно-Сибирский, Азово-Кубанский, Средне-

Каспийский, Северо-Каспийский, Тимано- Печерский, Северо-Сахалинский шельф. Основными компонентами вод являются хлорид-ионы и ионы натрия. Воды З-С региона отличаются низкой минерализацией (9 -23 г/л). Важной особенностью вод З-С региона является отсутствие в них сульфат иона и характерно наличие в них углекислого газа.

Воды Урало-Поволжский бассейна характеризуются высокой минерализацией (до 260 г/л). Преобладающими являются хлорид – ионы, а также одно– и двухзарядные ионы металлов (натрий, калий и кальций, магний). В пластовых водах У- II региона присутствует сероводород.

Солевой состав модели пластовой воды «Татарстан», г/л :  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  – 29,0;  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  -20;  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ - 1,4;  $\text{NaCl}$  -152;  $\text{H}_2\text{S}$  – 0,15.

Солевой состав модели «Западная Сибирь», г/л:

- 1)  $\text{NaCl}$  –12,0;
- 2)  $\text{CaCl}_2$  –1,0;
- 3)  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  – 2,0;
- 4)  $\text{NaHCO}_3$  – 1,9.

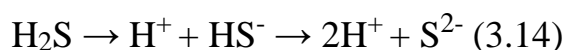
Металлоемкое подземное и наземное нефтепромысловое оборудование и материальные трубопроводы подвержены интенсивной коррозии под действием агрессивных агентов: сероводорода, углекислого газа, кислорода, органических кислот, а также в результате жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий /14-18/.

Растворимость кислорода в электролитах зависит от степени их минерализации, температуры, давления, наличия в них примесей, способных взаимодействовать с кислородом.

Скорость коррозии стали растет прямо пропорционально увеличению содержания растворенного кислорода.

Сырая нефть представляет собой коллоидную жидкость от светлого до темного цвета с содержанием серы от сотых долей процента до 2 – 3 %.

Сероводород при растворении в воде представляет собой слабую кислоту и диссоциирует в две ступени:



При высоком показателе pH наблюдаются низкие скорости коррозии, что объясняется хорошими защитными свойствами образующихся в этих условиях сульфидных пленок, при  $\text{pH} < 4$  отмечают резкое стимулирование кислотной коррозии сероводородом.

При низких температурах в присутствии влаги сероводород непосредственно может реагировать с железом:



Практикой эксплуатации нефтепромыслового оборудования установлено, что наличие пленок сульфида железа способствует образованию глубоких язв. Это объясняется образованием местных гальванических макропар, в которых сульфид выступает в роли катода, а основной металл (сталь) является анодом.

По своей агрессивности и разнообразию форм проявления сероводород считается наиболее сильным из всех известных стимуляторов коррозии. Причиной попадания сероводорода в воды нефтяных месторождений и его накопления там является жизнедеятельность бактериальных колоний анаэробной десульфидирующей микрофлоры в нефтяных пластах.

Кроме того, в водах нефтяных месторождений имеется сероводород минерального происхождения, накапливающийся в результате тектонической деятельности.

Установлено, что сульфид железа типа  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  является по отношению к железу и стали катодом и образует с ним микрогальваническую пару, разность потенциалов в которой может достигать значения 0,2 – 0,36 В. Обладая

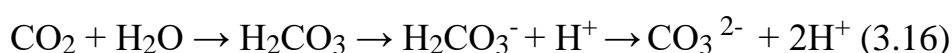
полупроводниковыми свойствами, сульфид железа не препятствует встречной диффузии ионов  $Fe^{2+}$  и  $H^+$  через кристаллическую решетку и разряду последних.

Большие скорости выделения водорода и проникновение его через сульфидные слои вглубь конструкционных материалов способствует водородному разрушению корродирующих стальных конструкций в сероводородсодержащих средах.

Сульфидные образования типа  $Fe_xS_y$ , образовавшиеся при малых концентрациях сероводорода имеют высокие, а при больших концентрациях низкие защитные свойства.

Двуокись углерода ( $CO_2$ ), наряду с сероводородом и кислородом, является одним из главных коррозионных агентов в средах нефтедобывающей промышленности. Присутствие углекислого газа ускоряет образование твердых отложений и глубоких язв с острыми краями, а также – наводораживание стали.

Углекислота не обладает каким-либо специфическим воздействием на коррозию стали, а стимулирует ее только снижением pH среды вследствие образования и диссоциации угольной кислоты.



Растворимость  $CO_2$  в воде, как и любого газа, возрастает с увеличением его парциального давления и снижается с ростом температуры.

Бактерии оказывают большое влияние на развитие коррозии металла в сточных водах.

Наиболее коррозионноактивны две группы бактерий: железобактерия и бактерии участвующие в преобразовании серы – тионовые и сульфатвосстанавливающие (СВБ). СВБ широко распространены в природе, и их существование и развитие связаны с наличием в среде сульфатов, сульфитов, тиосульфитов и тетратионатов.

Коррозионные отложения состоят из большого количества сульфидов железа, карбонатов и гидратов оксидов железа и включают многочисленные колонии СВБ.

Солянокислые растворы широко применяются при травлении труб и в металлургической промышленности и в машиностроении для удаления окалины, продуктов коррозии и накипи (в теплоэнергетической промышленности).

В нефтяной промышленности находят применение кислотные обработки нефтяных и газовых скважин соляной и плавиковой кислотами для восстановления или повышения фильтрационных характеристик призабойной зоны пласта (ПЗП). При воздействии соляной кислотой определенная часть скелета пласта вступает в реакцию и растворяется, тем самым повышается проницаемость ПЗП.

Однако использование соляной кислоты влечет за собой коррозионные разрушения технологического оборудования, обсадных труб скважины и насосов. В соляной кислоте, в первую очередь, стравливается оксид железа (II), так как он хорошо растворяется в кислотах. Это способствует отслаиванию верхних слоев, поскольку окислы  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$  в кислотах растворяются значительно хуже. Удаление их с поверхности обусловлено действием локальных коррозионных элементов, возникающих при самопроизвольном разрыве пленки: железо (анод)|кислота | оксид Fe | (катод).

На катоде оксид железа трехвалентный восстанавливается до оксида железа двухвалентного, который переходит в раствор.

## 2.10 Классификация ингибиторов коррозии

В подавляющем большинстве органические ингибиторы коррозии – это ПАВ – т.е. вещества проявляющие поверхностную активность и меняют термодинамические характеристики (свободную поверхностную энергию, энтальпию, энтропию, энергию активации, изобарно-изотермический потенциал) на различных фазовых поверхностях раздела.

ПАВ предложено делить в качестве ИК по их растворимости и по основным функциональным свойствам на:

- водорасиворимые;
- водомаслорасиворимые;
- маслорастворимые.

По физико-химическим и коллоидным свойствам ингибиторы коррозии (аналогично классификации ПАВ на пять основных групп):

Первая группа – водорастворимые неорганические и низкомолекулярные органические;

Вторая группа – органически ингибиторы коррозии анодного и анодно-катодного типа;

Третья группа – водомаслорастворимые ингибиторы коррозии;

Четвертая группа – маслорастворимые ингибиторы коррозии и защитные присадки хемосорбционного типа, доноры электронов (анодного действия); акцепторы электронов (катодного действия), противокоррозионные присадки.

Пятая группа – композиции защитных присадок донорного, акцепторного и экранирующего действия и противокоррозионного – противоокислительные присадки.

При классификации как ПАВ в первой группе применяются неполноценные ПАВ, образующие истинные растворы в электролитах, обладающих при этом

- 1)  $ГЛБ > 15$ ;
- 2)  $ОГ < 0,5$ ;

3) ККМ >7 г/л.

Используемые соединения: нитриты, нитраты, хроматы, фосфаты, молибдаты, бораты, силикаты, бензоаты щелочных и щелочноземельных металлов, соли никеля, цинка, кобальта, молибдена и др.

Во второй группе применяются полноценные катионно- и анионноактивные неионогенные ПАВ, образующие в воде мицеллярные растворы, обладающие при этом ГЛБ = 10 – 15; ОГ = 0,5 – 30; ККМ = 0,1 – 7 г/л.

Используемые соединения: четвертичные аммониевын основания (хлориды, бромиды, иодиды), нитробензоат гексаметилен имина, низкомолекулярные амины, амиды, аминспирты, фосфаты, фосфиты, гликоли и полигликоли, динитросалицилаты, динитрофенолы, основания Маниха, пиридиниевые основания.

Области применения – нефтегазодобывающая промышленность, хранение нефти и транспортирования (НГД), а также использование для подготовки и переработки нефти (ПН).

В третьей группе применяются катионактивные, анионактивные и амфотерные (амфолитные) ПАВ образующие в воде (полярной среде) и в масле (неполноценной среде) мицеллы, обладающие при этом ГЛБ 8 – 18; ОГ >30; ККМ = 0,001 – 0,1% в масле <0,2 г/л в воде.

Используемые соединения: Мыла жидких кислот и вторичные алкилсульфаты, алкилбензол сульфаты (ММ до 300), оксиэтилированные спирты, амины, алкилфенолы, продукты оксипропилирования, блоксополимеры, соли первичных, вторичных, третичных аминов и аминспиртов, производные имидозолинов.

Области применения – нефтегазодобывающая промышленность, хранение нефти и транспортирования (НГД), использование для подготовки и переработки нефти (ПН), а также при ингибировании водоразбавляемых продуктов.

В четвертой группе применяются полноценные ПАВ, образующие в углеводородах (масла) мицеллярные растворы, обладающие при этом ГЛБ <8; ККМ =0,1 – 0,8 % (в масле).

В качестве противокоррозионной присадки используются соединения: диалкил–диарилфосфаты цинка, -бария и других металлов; высокомолекулярные сульфиды, дисульфиды, бензотриазол и его производные.

Используются нефтяные и синтетические алкилбензолсульфонаты щелочных, щелочноземельных, переходных, редкоземельных металлов, нитрованные масла и другие нитрованные нефтепродукты; высокомолекулярные фосфаты, их соли, алкенил – и алкилсукцин имиды, соли янтарной кислоты.

Области применения – ингибирование топлив, масел, смазок ПИНСов на углеводородных растворителях. (ИНП 1)

По механизму действия водорастворимые ИК в зависимости от того, какую реакцию коррозионного процесса они тормозят, делятся на анодные, катодные и анодно-катодные (смешанные).

Водорастворимые ИК делятся на анионоактивные, катионоактивные и неионогенные.

Водомаслорастворимые ИК, в которых гидрофильные группы ПАВ обеспечивают растворимость в воде, а длинные углеводородные радикалы – обеспечивают растворимость в неполярных углеводородах (маслах), имеют максимальную поверхностную активность на границе раздела масло – вода – металл.

Маслорастворимые ИК имеют разветвленную углеводородную часть, обеспечивающую растворимость всей молекулы в маслах. Маслорастворимые ПАВ слабо поверхностно активны или инактивны на границах раздела масло – воздух, но весьма активны на границах раздела в системе металл – электролит – масло – воздух.

По составу ИК подразделяются на неорганические и органические, а по характеру воздействия на поверхность ИК подразделяются на блокирующие, энергетические и смешанные.



По способу нанесения: дозируемые в коррозионную среду; летучие; ингибированные смазки; ингибированная оберточная бумага и пленка; ингибированные пористые адсорбенты.

## **2.11 Способы защиты металлов от коррозии**

### **2.11.1 Рациональное конструирование**

Основа противокоррозионных мероприятий закладывается при конструировании изделий.

Все противокоррозионные мероприятия должны также удовлетворять требованиям рационального конструирования.

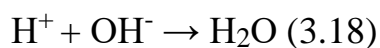
Принципы рационального конструирования

- 1) соответствие коррозионной стойкости металла к коррозионной активности среды;
- 2) отсутствие участков, собирающих влагу;
- 3) минимум разъёмных соединений;
- 4) равномерность обработки поверхности детали и унификация защиты деталей в изделии;
- 5) отсутствие резких переходов и глубоких отверстий в изделии;
- 6) отсутствие контакта разнородных материалов;
- 7) возможность проведения противокоррозионных мероприятий при эксплуатации;
- 8) возможность быстрой и дешёвой замены интенсивно корродирующих деталей.

### **2.11.2 Изменение коррозионной активности среды**

Способ, как правило, используется в замкнутых объёмах коррозионной среды.

- 1) Нейтрализация кислого характера среды.



Для многих металлов снижение кислотности до нейтрального значения (рН=5,5) уменьшает скорость коррозии во много раз.

2) Удаление растворённого кислорода. Используется в первичном водообменном цикле на электростанциях.

3) Введение ингибиторов коррозии (добыча, транспортировка и хранение сырой нефти).

4) Снижение влажности воздуха (силикогель - поглотитель влаги в герметической упаковке радиоэлектронной аппаратуры).

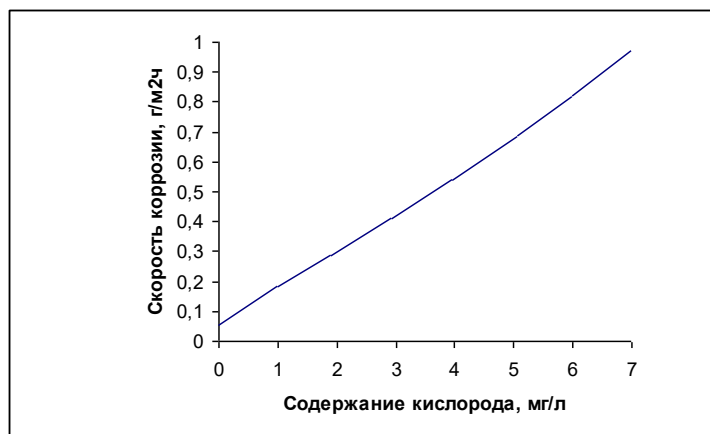


Рис. 2.7. Зависимость скорости коррозии образцов из Ст. 3 от содержания растворенного кислорода в сточных водах девонского типа (n=150 об/мин, T=20— 25 °C, τ=6 ч)

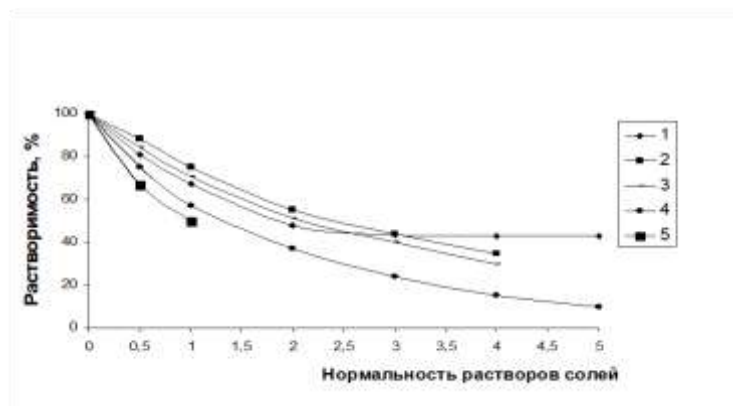


Рис. 2.8. Влияние концентрации электролитов на, растворимость кислорода при 25 °С (процент от растворимости  $O_2$  в дистиллированной воде);

### 2.11.3 Изолирование металлов от коррозионной среды

Этот способ достигается нанесением покрытий.

- 1) Органические покрытия (лаки, краски, резина, полимеры и т. д.)
- 2) Металлические покрытия (цинковые, хромовые, никелевые, и т. д.)
- 3) Не металлические неорганические покрытия (эмаль, облицовочная плитка и т. д.)
- 4) Конверсионные покрытия (фосфатные, оксидные, оксолатные)

### 2.11.4 Изменение электродного потенциала металла

1) Катодная защита. Сдвиг потенциала в отрицательную сторону, левее равновесного потенциала металла, приводит к полной невозможности коррозии. На практике наиболее эффективным оказывается комплексный подход с использованием защитных покрытий.

2) Анодная защита. Только для пассивирующихся металлов. Скорость коррозии мала, но она имеет конечное значение. Процесс коррозии возможен, что представляет большую опасность.

Способы задания отрицательного потенциала:

Способы задания отрицательного потенциала на защищаемом трубопроводе, то есть катодной поляризации. Этим способов три.

1. Катодная защита. Трубопровод подключают к «минусу» источника тока, представляющего собой выпрямитель переменного тока.

2. Протекторная защита. Трубопровод соединяют с металлическим стержнем-протектором, электрохимический потенциал которого более электроотрицателен, например, он сделан из сплава на основе магния.

3. Электродренажная защита. Трубопровод соединяют с рельсами электротранспорта в той точке, где потенциал рельсов более отрицателен, чем трубопровода. В этом случае анодом работает удаленный участок рельсов с потенциалом более положительным.

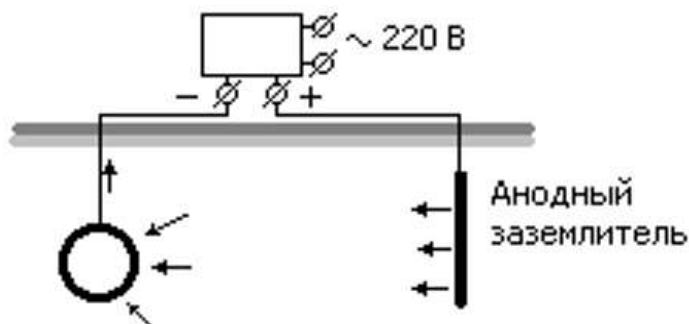


Рис. 2.9. Катодная защита

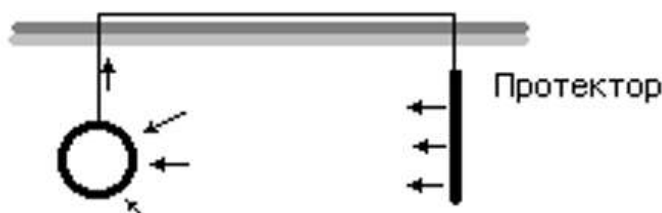


Рис. 2.10. Протекторная защита



Рис. 2.11. Электродренажная защита

### 2.11.5 Катодная поляризация – смещение защитного потенциала

Защищаемое металлическое сооружение перенасыщено электронами. Следовательно, оно стало более электроотрицательным, чем до того. Говорят, что сооружение получило катодную поляризацию, то есть его потенциал сместился в отрицательную сторону. И чем больше поток электронов (плотность тока защиты), тем больше защитный потенциал (смещение потенциала).

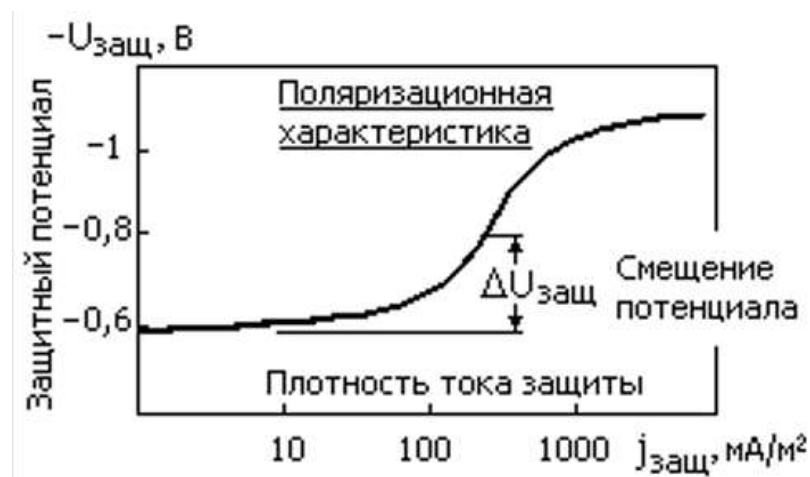


Рис. 2.12. Смещение защитного потенциала

### 2.11.6 Минимальная защитная плотность тока

Расходуется полезно та часть защитного тока, которая натекает на анодные участки (полезная составляющая защитного тока – 25-30%).

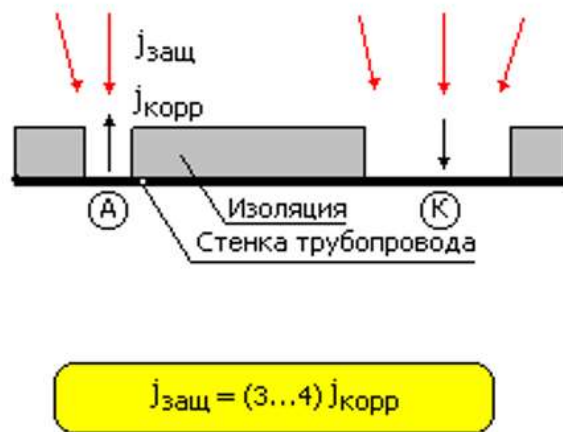


Рис. 2.13. Минимальная защитная плотность тока

Величину минимально достаточной защитной плотности тока ( $j_{\text{зщ. min}}$ ) определяют по величине удельного электрического сопротивления изоляции ( $R_{\text{из}}$ ) по формуле:

$$j_{\text{зщ. min}} = 0,3 / R_{\text{из}}, \text{ A/m}^2 \quad (3.19)$$

### **3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

#### **3.1 Законы электролиза**

Электролиз – возникновение химических превращений в электрохимической системе при пропускании через неё электрического тока от внешнего источника. В процессе электролиза происходит превращение электрической энергии в химическую. Путем электролиза удастся провести процессы, самопроизвольное протекание которых согласно законам термодинамики невозможно. Например, разложение хлорной кислоты на элементы сопровождается ростом энергии Гиббса. Однако под действием электрического тока этот процесс легко может быть осуществлен.

Электролиз является единственным способом получения алюминия и магния. Электролиз раствора хлористого натрия приводит к получению хлора, водорода и щелочи; электролизом получают перманганат калия, гидрохинон, органические фтор-производные и др. Катодное осаждение металлов играет большую роль в металлургии цветных металлов и в технологии гальванотехники.

На положительно заряженном электроде (аноде) проходят реакции окисления в зависимости от растворимости анода под действием электрического тока. Для растворимого анода типична ионизация металла анода; для инертного – разряд анионов и окислительные процессы. К инертным анодам относятся железные и никелевые электроды в щелочной среде, свинцовые – в растворах, содержащих сульфат-ионы. Высокой анодной устойчивостью во многих средах обладает платина.

В процессе электролиза хлорида натрия (рис. 3.1) на различных электродах происходят электрохимические процессы: на аноде  $\text{Cl}^- - e \rightarrow \text{Cl}$ , на катоде  $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$ ; при этом молекулярный хлор выделяется в виде газа.

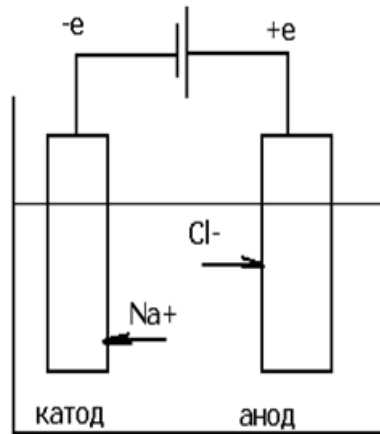


Рис. 3.1. Схема процесса электролиза хлорида натрия

Первый закон Фарадея: при электролизе электролита количество вещества, выделяющегося на электродах прямо пропорционально количеству электричества, которое протекло через электролит.

Второй закон Фарадея: в процессе электролиза электролита, при протекании одинакового количества электричества, на электродах выделяется количество вещества прямо пропорциональное его химическому эквиваленту.

Один килограмм-ион любого элемента содержит  $6,02 \cdot 10^{26}$  ионов, в соответствии с числом Авогадро — ( $N_A$ ). Общий заряд электронов, необходимых для выделения такого же количества ( $6,02 \cdot 10^{26}$  атомов), называется числом Фарадея.

$$F = \frac{e \cdot N_A}{3 \cdot 10^9} = 96493 \text{ Кл} \quad (4.1),$$

где  $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$  эсе;  $3 \cdot 10^9$  – число электростатических единиц (эсе) в одном Кулоне (Кл). Кулон выражает количество электричества  $q = J \cdot \tau$ , где  $J$  – сила тока, ампер (А),  $\tau$  – время (с).



Общий закон Фарадея: количество вещества, выделяющегося на электродах при электролизе, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества и химическому эквиваленту данного вещества

$$m = \frac{K \cdot J \cdot \tau}{Z} = \frac{K \cdot q}{F} \quad (4.2),$$

где  $m$  – количество вещества, выделяющегося при электролизе;  $K$  – килограмм-эквивалент элемента

Электрохимический эквивалент  $\frac{K}{F} = a$  – количество элемента, которое выделяется на электроде при прохождении одного кулона электричества, называется электрическим эквивалентом. Между электрохимическим и химическим эквивалентами существует взаимосвязь  $a = \frac{1 \text{ кг - экв.}}{96500}$ ; значения некоторых электрохимических эквивалентов приведены в таблице 3.1.

*Таблица 3.1*

Значения некоторых электрохимических эквивалентов

Ионы элементов	Ag <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	ОН <sup>-</sup>
Атомный вес	1,18	0,0932	0,289	0,1928	0,001045	0,1771

### 3.2 Поляризация электродов, поляризационные кривые

Переход электрохимической системы под действием внешнего тока из равновесного состояния в неравновесное сопровождается изменением величины электрохимического потенциала. Электрическая поляризация является функцией тока: чем выше плотность тока, тем больше значение поляризации.

При прохождении тока через электрохимические системы происходит изменение потенциалов электродов относительно равновесных значений, то

есть  $\Delta\varphi = \eta = f(J)$ . При этом  $\Delta\varphi(J) = 1 = \varphi(J) - \varphi$ , где  $\varphi(J)$  – потенциал электрода, поляризованного силой тока  $J$ , а  $\varphi$  – равновесный потенциал.

Скорость электродного процесса в соответствии с законом Фарадея характеризуется силой тока или плотностью тока:

$$I = J/S \quad (4.3),$$

где  $S$  – площадь электродов,  $\text{см}^2$ .

Общие законы химической кинетики приложимы к электрохимическим процессам. При этом существует соотношение между скоростью процесса (плотностью тока) и потенциалом (или перенапряжением), которое выражается или с помощью кинетических уравнений или графическим путем, посредством поляризационных кривых в координатах  $J - \varphi$ ,  $J - \eta$ ,  $\lg J - \eta$ .

Поляризация электрода, вызванная необратимыми электрохимическими процессами, требует дополнительной электрической энергии на их осуществление. С ростом силы тока увеличиваются потенциалы на аноде и на катоде, и эта зависимость выражается в виде поляризационных кривых (рис. 3.2).

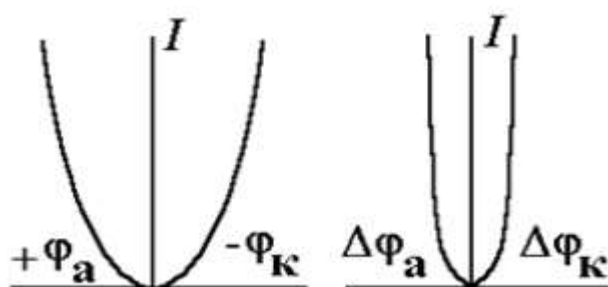


Рис. 3.2 – Поляризационные кривые в координатах  $J - \varphi$  и  $J - \Delta\varphi$

Чем медленнее электродная реакция, тем выше электродный потенциал и поляризация электрода.

Любая электрохимическая реакция состоит из двух стадий:

- 1) подача реагирующих веществ или отвод продуктов реакции
- 2) собственно электрохимическая реакция с участием ионов и электронов.

В общем случае электродная поляризация складывается из всех видов перенапряжения:

$$\eta = \eta_D + \eta_P + \eta_\Phi + \eta_R \quad (4.4)$$

где  $\eta_D$  – перенапряжение диффузное;  $\eta_P$  – перенапряжение электронного перехода;  $\eta_\Phi$  – перенапряжение фазового перехода;  $\eta_R$  – перенапряжение реакции.

Для конкретных электрохимических процессов доминирующее значение может иметь один из видов перенапряжения, который и определяет поляризацию в целом.

Поскольку суммарная скорость электрохимической реакции определяется скоростью замедленной стадии, то основными видами поляризации являются концентрационная и электрохимическая (перенапряжение) поляризации.

Потенциалы поляризованных электродов определяют напряжение на электролизере и на клеммах химического источника тока. При выборе оптимальных условий проведения электрохимической реакции необходимо учитывать природу и величину перенапряжения, поскольку они определяют многие характеристики процесса, например, структуру катодных металлических осадков, переход в продукт примесей и др.

Выяснение природы наиболее медленной стадии электродного процесса, установление вида перенапряжения является главной задачей электрохимической кинетики.

### 3.3 Концентрационная поляризация

Диффузное перенапряжение связано с транспортом участников реакции. Транспорт ионов осуществляется за счет: 1) миграции ионов, 2) диффузии ионов из-за разной концентрации ионов у электрода и в массе раствора, 3) конвекции – перемещение вещества вместе с потоком движущейся жидкости.

Протекание тока через систему катод|раствор|анод приводит к возникновению процессов  $M^{Z+} + ze^- \rightarrow M$  (на катоде),  $M \rightarrow M^{Z+} + ze^-$  (на аноде) и изменению концентрации ионов  $M^{Z+}$  в приэлектродных слоях электролита. Это изменение связано с отставанием скорости транспорта потенциалопределяющих ионов от скорости электродного процесса, которое наблюдается до установления стационарного состояния.

Концентрационная поляризация возникает вследствие изменения концентрации реагирующих веществ у электрода, вызванного отставанием скорости диффузии и переноса ионов от скорости разряда (при электролизе).

В диффузионном слое у катода концентрация ионов уменьшается из-за их разряда. Из-за отставания скорости подачи ионов от скорости их разряда концентрация ионов около электрода ( $C'_K$ ;  $C''_K$ ) всегда меньше концентрации ионов в общей массе электролита ( $C_K$ ) и снижается с увеличением плотности тока (рис. 3.3). Слой электролита около электродов, в котором за счет протекания электрического тока концентрация потенциалопределяющих ионов отличается от концентрации его в массе электролита, называется диффузионным и имеет толщину  $10^{-2} - 10^{-3}$  см.

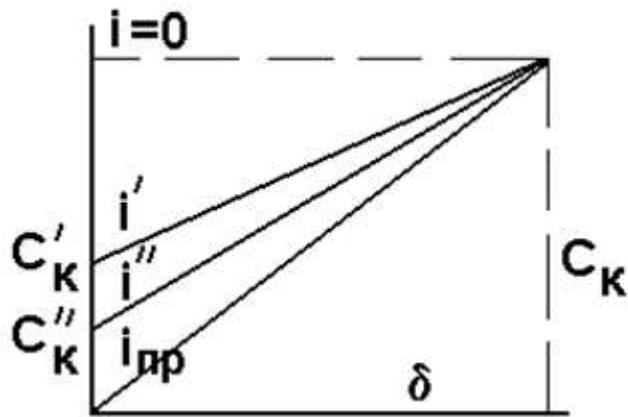


Рис. 3.3. Изменение концентрации потенциалопределяющих катионов при различных плотностях тока ( $i' < i'' < i_{пр}$ ):  $C_K$  – общая концентрация катионов при отсутствии тока;  $C'_K$  – концентрация катионов при плотности тока  $i'$ ;  $C''_K$  – концентрация катионов при плотности тока  $i''$ ;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя ( $10^{-2} \div 10^{-3}$ )

Концентрация катионов у катода при электролизе оценивается выражением

$$C_K = C - \frac{(1 - t_k)\delta}{zFD} J = C - kJ \quad (4.5)$$

где  $t_k$  – число переноса;  $z$  – валентность;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $C$  – общая концентрация ионов в растворе.

При этом потенциал поляризованного электрода и поляризация выражаются уравнениями:

$$\varphi_J = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_K = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C - kJ) \quad (4.6)$$

$$\Delta\varphi_J = \varphi_J - \varphi = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C - kJ}{C}\right) \quad (4.7)$$

где  $\varphi^0$  – стандартный потенциал электрода в данном растворе;  $\varphi$  – равновесный потенциал электрода в данном растворе.

Из уравнения (4.5) следует, что с ростом силы тока уменьшается концентрация катионов в катодном пространстве, и при определенной силе тока она может достигнуть нуля.

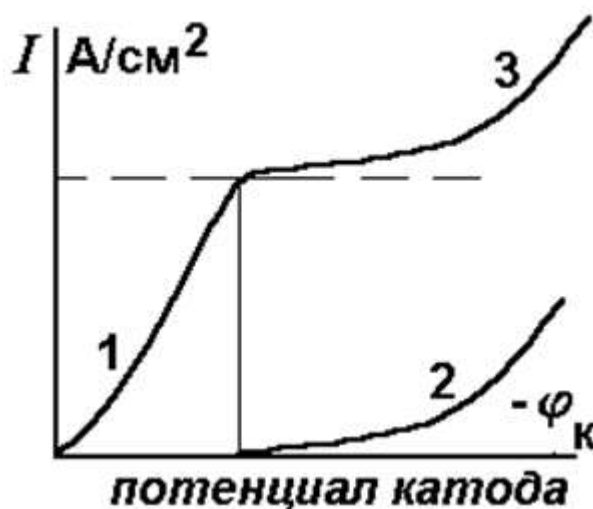


Рис. 3.4. Изменение катодного потенциала в зависимости от плотности тока: 1 – для первого иона, 2 – для второго иона, 3 – суммарная кривая.

В то же время, в соответствии с уравнениями (4.6) и (4.7) потенциал катода и поляризация будут стремиться к бесконечно большим значениям, а поляризационная кривая пойдет параллельно оси абсцисс (кривая 3, рис. 4.4), поскольку возрастание электродного потенциала ограничено присутствием в растворе других ионов и молекул, способных восстанавливаться на катоде при более высоком потенциале (кривая 2, рис. 4.6).

Общее уравнение диффузионного перенапряжения для катодного процесса:

$$\eta_k = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{kI}{C} \right) \quad (4.8)$$

и для анодного процесса

$$\eta_a = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 + \frac{kI}{C} \right) \quad (4.9)$$

Дальнейшее повышение силы тока сопровождается повышением потенциала, характерным для второго электродного процесса, если мы имеем дело с двумя электрохимическими реакциями. Плотность тока, при которой потенциал резко возрастает и начинается второй электрохимический процесс, называется предельной плотностью тока для восстановления первого иона. Предельная плотность тока характеризует максимальную скорость электродного процесса в данных условиях. Принимая концентрацию катионов у катода за ноль, при помощи уравнения (3.5) можно определить величину предельной плотности тока

$$J_{пр} = \frac{zFDC}{(1 - t_k)\delta} \quad (4.10)$$

В случае растворимого анода переход ионов в раствор будет больше скорости их отвода из прианодного слоя, что ведет к росту концентрации ионов у анода, а также к росту анодного потенциала в сторону положительных значений

$$\Delta\varphi_J = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{C + kJ}{C} \right) \quad (4.11)$$

Зависимость диффузионного перенапряжения от плотности тока на аноде с учетом предельной плотности тока составит

$$\Delta\varphi_J = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 + \frac{J}{J_{\text{пр}}} \right) \quad (4.12)$$

Как следует из уравнений (4.11) и (4.12), в случае растворимого анода не происходит резкого роста потенциала и возникновения предельных плотностей тока благодаря изменению концентраций ионов. В области высоких плотностей тока значительное увеличение анодного потенциала обусловлено пассивированием анода и выпадением на нем кристаллов солей при повышении концентрации ионов у электрода.

Зависимость диффузионного перенапряжения от плотностей тока может быть выражена с учетом предельной плотности тока как  $\eta_k = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{J}{J_{\text{пр}}} \right)$  для катода и  $\eta_k = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 + \frac{J}{J_{\text{пр}}} \right)$  для анода.

Величина  $J_{\text{пр}}$  имеет важное практическое значение. Для конкретных электрохимических процессов эта величина позволяет определить условия их проведения, обеспечивающие высокий выход по току и необходимое качество продукта. Например, электролиз водных растворов солей Cu, Ni и других металлов при  $J < J_{\text{пр}}$  сопровождается образованием компактных катодных металлических осадков, а при  $J > J_{\text{пр}}$  – порошкообразных.

Поскольку при протекании тока изменяется концентрация потенциалопределяющих веществ у электродов, то в соответствии с уравнением Нернста  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln C$  потенциал становится более отрицательным, а потенциал анода более положительным, чем равновесный потенциал.

### 3.4 Перенапряжение электродов

Если перенапряжение выделения металлов незначительно, то оно велико для газов. Распространенности электрохимических процессов в водной фазе благоприятствует выделение из растворителя водорода. Эксперимен-



тально установлено, что перенапряжение  $\eta$  при выделении водорода на металлах возрастает с увеличением плотности тока  $J$  в соответствии с уравнением Тафеля  $\eta = a + b \lg J$ , где  $a$  и  $b$  – постоянные.

Перенапряжение электродов при этом вызвано замедлением протекания самой электрохимической реакции между ионами и электронами.

Наиболее подробно перенапряжение изучено на примере восстановления молекул водорода. Теория перенапряжения разработана на примере электрохимического выделения водорода. На перенапряжение влияет природа катода, сила тока, температура, активность ионов водорода и концентрация поверхностно-активных веществ. Катодное выделение водорода представлено стадиями.

1) доставка ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , молекул воды или кислоты из раствора к поверхности катода;

2) разряд и дегидратация ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . Присоединение к этим частицам электронов с образованием на поверхности катода адсорбированных атомов водорода;

3) рекомбинация атомов водорода в молекулы  $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ;

4) удаление адсорбированных молекул водорода с электрода в виде пузырьков газа.

Теория перенапряжения водорода получила название теории замедленного разряда (Фольмера и Эрдей-Груза, 1930 г.). Замедленной стадией разряда считается стадия дегидратации гидроксония, которая при электролизе определяется плотностью тока на электродах и концентрацией реагирующих ионов. При этом потенциал электрода больше равновесного значения на величину поляризации  $\eta_j = \varphi_j - \varphi$ , поскольку разряд ионов водорода требует значительной энергии активации и происходит с малой скоростью. Скорость дегидратации и восстановления иона водорода определяется концентрацией ионов водорода  $V = K' C_{\text{H}^+} = J$ . Принимая  $K' = f(E_{\text{акт}}) = K e^{-E_{\text{акт}}/RT}$ , получаем  $V = J = K C_{\text{H}^+} e^{\frac{-E}{RT}}$ .

Роль перенапряжения сводится к снижению энергии активации, пропорциональному перенапряжению ( $\alpha F\eta$ ), где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности  $\approx 0,5$ . В этом случае  $E = E_0 - \alpha F\eta$ , где  $E_0$  – энергия активации поляризованного электрода. При наличии перенапряжения плотность тока может быть представлена выражениями  $J = K e^{-\frac{(E_0 - \alpha F\eta)}{RT}}$  или  $J = K e^{-\frac{E_0}{RT}} e^{\frac{\alpha F\eta}{RT}}$ , или  $J = K_1 e^{\frac{\alpha F\eta}{RT}}$ . Логарифмируя последнее выражение  $\ln J = \ln K_1 + \frac{\alpha F\eta}{RT}$ , можно получить значение перенапряжения  $\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln J - \frac{RT}{\alpha F} \ln K_1$ , которое трансформируется в уравнение Тафеля, если принять площадь равной единице ( $S = 1$ ). В это случае сила тока становится равной плотности тока  $i = \frac{J}{S} = J$ . Пусть  $-\frac{RT}{\alpha F} \ln K_1 = a$ , тогда  $\eta = a + \frac{0,058}{\alpha} \lg i$  или  $\eta = a + b \lg i$ , которое трансформируется в выражение  $\eta = a + 0,116 \lg i$  при известных значениях  $\alpha = 0,5$ .

Почему же изменение потенциала, то есть возникновение перенапряжения приводит к увеличению скорости разряда? При поляризации электрода, то есть при повышении его отрицательного потенциала, скорость прямого процесса должна увеличиваться, а обратного – уменьшаться, и при некотором перенапряжении скорость обратного процесса становится настолько малой, что ею можно пренебречь. Тогда делается справедливый уравнение  $J = K_1 e^{\frac{E_1}{RT}}$  и формула Тафеля. Для иллюстраций замедленного разряда иона водорода удобно воспользоваться методом потенциальных кривых (рис. 3.5).

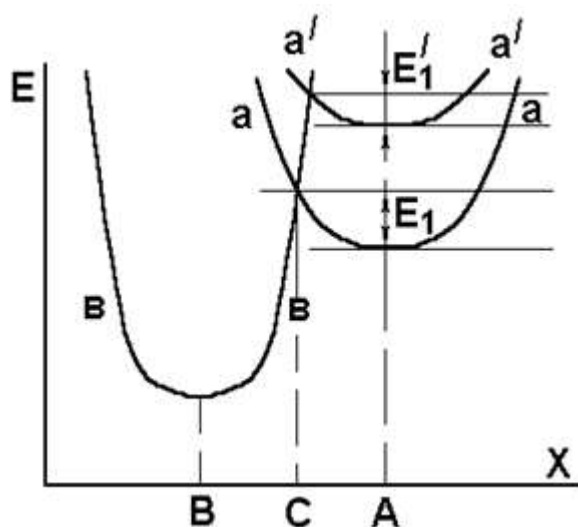


Рис. 3.5. Смещение потенциальной кривой иона водорода при изменении потенциалов электрода

На рис. 3.5 изображены потенциальные кривые адсорбированных на электроде атома водорода (bb) и иона гидроксония (aa) в зависимости от расстояния  $x$  от поверхности электрода. В положении А энергия адсорбированного гидроксония минимальна. При движении иона от точки А к В его энергия возрастает до точки С. После прохождения этой точки протон получает электрон от электрода, отделяется от молекулы воды и превращается в адсорбированный атом водорода, приближаясь к равновесному состоянию в точке В. При этом учитывается, что  $E_1$  – величина энергии активации разряда гидроксония.

Поляризация электрода в сторону отрицательных значений сдвигает кривую (aa) в положение (a'a') и энергия пласта увеличивается. При этом энергия активации разряда гидроксония в новом энергетическом состоянии ( $E'_1$ ) становится меньше.

### 3.5 Электроосаждение металлов

Электроосаждение металлов включает в себя катодное выделение и анодное растворение металлов, которые составляют основу технологических

процессов в гальванотехнике, электролитическом производстве, при электрохимическом рафинировании металлов.

Характерной особенностью катодного осаждения твердого металла, именуемого электрокристаллизацией, является возникновение зародышей металлических кристаллов на поверхности электрода и их рост в результате разряда ионов.

Соотношение скоростей этих процессов, зависящих от природы осаждаемого металла, состава электролита и режима электролиза, определяет структуру катодного отложения. Чем выше катодная поляризация при выделении металлов, тем больше скорость образования зародышей и тем меньше размер кристаллов в получаемом гальваническом осадке.

По интенсивности поляризации процесса электроосаждения металла различают две группы процессов: при небольшой поляризации и при большой поляризации. Небольшая поляризация характерна для растворов простых солей меди, цинка, кадмия, серебра, висмута, олова. Большая поляризация характерна для растворов простых солей железа, никеля, кобальта или для растворов электролитов серебра, меди, кадмия, цинка, золота из комплексных электролитов, что связано с затруднениями высокой поляризации, обусловленными механизмом разряда комплексных ионов. В последнем случае поляризация уменьшается с ростом температуры. Это связано с замедлением процесса в стадии разряда ионов или в стадии построения кристаллической решетки (рис. 3.6).

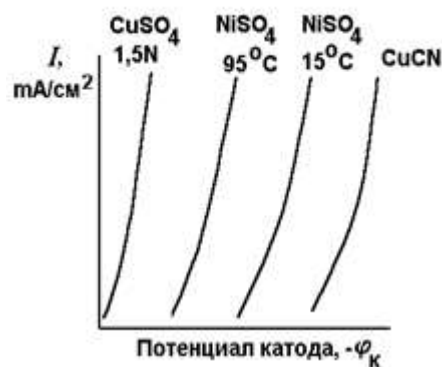


Рис. 3.6 – Поляризация при катодном осаждении некоторых металлов

Значительное влияние на катодную поляризацию при катодном осаждении металлов оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ) и водорастворимые полимеры (ВРП).

Рост поляризации в присутствии коллоидных дисперсий на основе ПАВ и ВРП объясняется малой скоростью выделения ионов из коллоидного комплекса, например, цинка из сернокислых растворов в присутствии желатина (рис. 3.7). При этом адсорбция ПАВ и ВРП на катоде оказывает влияние на строение двойного электрического слоя и величину диффузионного потенциала. Адсорбция ПАВ или ВРП может быть или на отдельных участках электрода, или в виде сплошной пленки. В первом случае, в результате экранирования части поверхности, разряд ионов идет на свободных участках. И это ведет к последующей десорбции ПАВ и изменению поверхности металла; в результате идет непрерывный процесс перераспределения тока и образование равномерных покрытий.

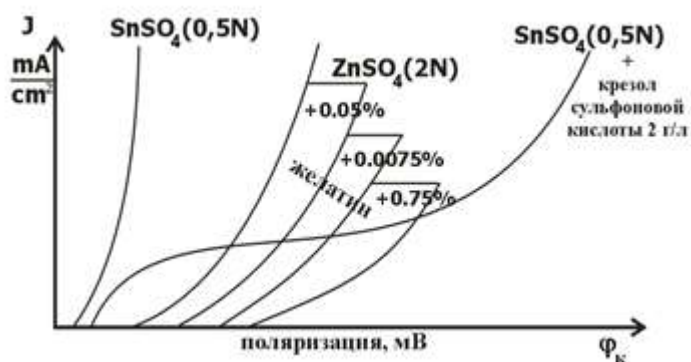


Рис. 3.7. Катодная поляризация при выделении металлов из электролитов, содержащих добавки коллоидных и поверхностно-активных частиц

Во втором случае, при образовании сплошных пленок, появляется новая замедленная стадия проникновения разряжающих ионов через пленку к электроду; при этом возникает характерный ход поляризационных кривых, как это следует на примере восстановления олова (рис. 3.7). Это связано с тем, что возникающий в этом случае предельный ток значительно меньше предельного тока диффузии для данных условий, а также с тем, что чем ниже предельный ток, тем значительнее влияние добавок ПАВ или ВРП на скорость электродного процесса и на поляризацию электродов.

При высокой поляризации осадки металлов являются более плотными и мелкозернистыми. В технологии электроосаждения металлов широко электролиты из комплексных солей с добавками ПАВ и ВРП, что создает такие условия, которые способствуют улучшению структуры катодных осадков.

### 3.6 Анодная пассивность

Анодное растворение металла протекает легко и сопровождается только концентрационной поляризацией. Но некоторые металлы в определенных условиях электролиза становятся пассивными. Процесс ионизации

металла  $Me \rightarrow Me^{z+} + ze$  прекращается в водных растворах заменяется реакцией выделения кислорода  $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ , что увеличивает электродный потенциал (рис. 3.8).

Анодная пассивность металла в различных средах и в отсутствие тока связаны с возникновением защитных пленок.

Защитные пленки бывают фазового или адсорбционного характера и содержит кислород. Оксиды образуют плотные фазовые пленки, а в результате адсорбции кислорода возможно явление хемосорбции. В общем случае, благодаря неоднородности поверхности металлов, металл в состоянии пассивности покрыт оксидами или слоями хемосорбированного кислорода. При анодной поляризации в водном растворе протекают следующие электродные процессы:

- 1)  $Me \rightarrow Me^{z+} + ze$  – растворение металла и его ионизация;
- 2)  $nMe + 2mOH^- \rightarrow Me_nO_m + mH_2O + 2me^-$  – образование оксида;
- 3)  $nMe + z_mOH^- \rightarrow Me_n|O_m + mH_2O + 2me^-$  – образование адсорбционного кислородного слоя;
- 4)  $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$  – выделение кислорода.

Процессу анодного пассивирования способствует увеличение силы тока, снижение температуры, возрастание времени электролиза. При наличии добавок-активаторов наступление пассивирования задерживается. Эта роль чаще всего отводится хлоридам:



При этом происходит реакция образования хлорного барьера, которая протекает при меньшем положительном потенциале. Анодная пассивность

имеет практическое значение: с помощью пассивирования достигается формирование инертных электродов и формирование антикоррозионных покрытий. В гальванотехнике же пассивирование металлов является вредным явлением, подлежащим ослаблению и устранению.

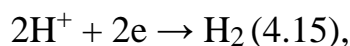


Рис. 3.8. Поляризационные кривые, поясняющие механизм анодного пассивирования: 1 – растворение металла; 2 – образование оксида; 3 – образование адсорбционного слоя; 4 – выделение кислорода

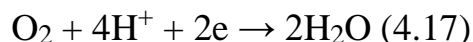
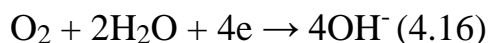
### 3.7 Электрохимическая коррозия

Коррозией называется химическое разрушение металла, окисление металла в водных растворах и в агрессивных средах. Чаще всего коррозия протекает во влажном воздухе, при этом водяная пленка содержит растворенные электролиты. Происходит обмен ионами между металлом и раствором, идет выделение электронов, то есть происходит электрохимический процесс.

Растворение металлов состоит из совокупности катодных и анодных процессов. Освобожденные в анодном процессе электроны провоцируют катодные процессы







Вещества, соединяющиеся с избыточными электронами, называются деполяризаторами. Таким образом, выделение ионов водорода или кислорода должно приводить к усилению процесса коррозии, так как при этом ускоряются катодные процессы.

Особенность коррозии в практических условиях заключается в том, что разрушение твердого металла происходит неравномерно, образуются глубокие поры, поскольку поверхность растравливается, а это связано с неоднородностью металла. Поскольку металлы состоят из неодинаковых по размерам зерен кристаллов, с различными кристаллическими гранями и дефектами кристаллических решеток, металлы имеют повышенную энергию поверхности и интенсивнее растворяются (ионизируются). Происходит разделение поверхности металла на участки анодного и катодного процессов, и эти участки образуют гальванический элемент.

Ускорение коррозионных процессов достигается при наличии промежуточных включений. Например, в случае коррозии железа карбидные включения в сталь образуют катоды, а кристаллы железа с растворенным в нем углеродом – аноды. То же происходит и со сплавами, которые состоят из нескольких структурных составляющих. Наличие примесей и включений может ускорять протекание коррозионных процессов.

### **3.8 Методы защиты от электрохимической коррозии**

1. Протекторная защита металла. В этом случае к основному металлу присоединяют металл менее благородный – (жертвенный). Например, для защиты железа используют в качестве протектора цинк или кадмий;

2. Катодная защита. Это такая защита, когда между основным металлом и жертвенным накладывают небольшую разность потенциалов от внешнего источника постоянного тока. При этом на одном металле идет выделение водорода (катодный процесс), а на другом – анодный процесс – процесс разрушения;

3. Пассивирование металлов, которое связано с образованием прочных пленок (нитратов железа, оксида алюминия, магния). Железо пассивируется также в концентрированных кислотах;

4. Защита металла лакокрасочными покрытиями, ингибирование – добавление веществ, тормозящих коррозию за счет адсорбции органических соединений, содержащих атомы азота и серы и замедляющих катодные и анодные процессы.

5. Кроме того, используют специальные сплавы, которые должны содержать пассивирующие элементы: никель, титан, вольфрам, молибден, хром.

### 3.9 Полярография

Существенную роль законы диффузионной кинетики играют в полярографии. Если на катоде возможно протекание двух процессов разряда ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ , то в области низких плотностей тока при низких катодных потенциалах будет происходить выделение  $\text{Cu}$ , так как  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,34 \text{ В}$ , и он более положителен относительно водородного потенциала  $\varphi_{\text{H}^+}^0 = 0$ . По мере повышения плотности тока концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  у электрода снижается, что сопровождается ростом катодного потенциала (рис.3.3). При предельной плотности тока величина концентрации катиона  $C_k$  становится равной нулю.

Тогда в соответствии с уравнением Нернста потенциал катода должен стремиться к бесконечному отрицательному значению. Однако возрастание потенциала катода ограничено присутствием в растворе других ионов и мо-

лекул, способных восстанавливаться на катоде при более высоком потенциале. В рассматриваемом примере это будет восстановление водорода, которому соответствует поляризационная кривая 2 (рис. 3.4). Зависимость между потенциалом и плотность тока -  $I$  при этом будет выражаться общей поляризационной кривой 3 (рис. 3.4).

Полярография является качественным и количественным аналитическим методом, основанным на измерении тока в гальваническом элементе, составленном из ртутного капельного электрода и электрода сравнения. Метод разработан Гейровским в 1922 году. Для получения полярограмм используется установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 3.9. Основной частью установки является электролитическая ячейка, состоящая из ртутного капельного электрода с постоянно обновляющейся поверхностью, электролизера с исследуемым раствором и второго электрода, реакции на котором сопровождаются малой поляризацией. Напряжение  $E$ , подаваемое на электролизер, определяет разность электродных потенциалов под током.

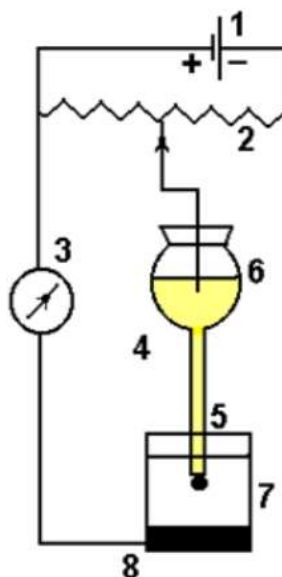


Рис. 3.9. Принципиальная схема полярографической установки: 1 – аккумулятор, 2 – реостат, 3 – гальванометр, 4 – ртутный капельный электрод, 5 – капилляр, 6 – резервуар для капающей ртути, 7 – электролизер, 8 – неполяризующийся электрод («луза ртути»)

При условии, что один из электродов слабо поляризуется и его потенциал практически не меняется, можно считать, что изменение потенциала другого электрода с изменением силы тока характеризуется изменением полного напряжения  $E$ , приложенного к электролизеру. Благодаря этому, полярограммы строят в координатах сила тока - напряжение, подаваемое на электролизер. В качестве второго, неполяризуемого электрода используют слой ртути на дне электролизера, или каломелевый электрод, соединенный с электролизером электролитическим ключом. При полярографическом анализе веществ, восстанавливаемых на катоде, ртутный капельный электрод подключают к отрицательному полюсу источника тока, неполяризующийся - к положительному.

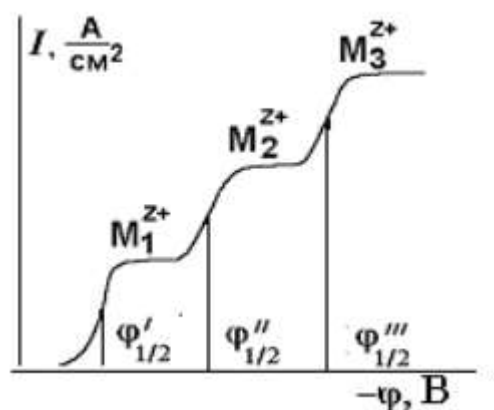


Рис. 3.10. Полярографическая кривая

Электрический ток невелик до тех пор, пока не начнет восстанавливаться на ртутной капле один из компонентов раствора. Характерный профиль этой зависимости (рис. 3.10) указывает на восстановление нескольких компонентов. Характеристикой природы компонента служит потенциал полуволны  $\varphi$ , а высота каждой волны пропорциональна концентрации соответствующего иона. Электрический ток невелик до тех пор, пока не начнет вос-

становливаются на ртутной капле один из компонентов раствора. Характерный профиль этой зависимости (рис. 3.10) указывает на восстановление нескольких компонентов. Характеристикой природы компонента служит потенциал полуволны, а высота каждой волны пропорциональна концентрации соответствующего иона.

Если природу восстанавливающегося элемента определяет потенциал полуволны, который отвечает только за один элемент, то количество элемента определяют по силе предельного тока при помощи калибровочной зависимости (рис. 3.11). В основе количественного полярографического анализа лежит линейная зависимость предельного диффузионного тока от концентрации потенциалопределяющих ионов.

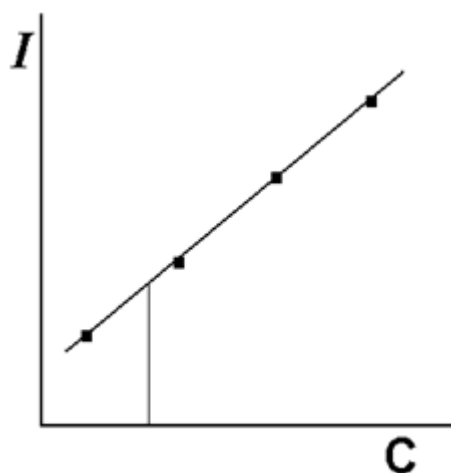


Рис. 3.11. Калибровочный график зависимости предельного тока от концентрации иона

Для ртутного капельного электрода предельный диффузионный ток  $J_d$  связан с концентрацией разряжающихся ионов уравнением Ильковича

$$J_d = 0,629 \cdot 10^{-2} z F C D^{0,5} m^{0,666} t^{0,17} \quad (4.18),$$

где  $z$  – заряд ионов,  $F$  - постоянная Фарадея;  $C$  – концентрация ионов в растворе, моль/м<sup>3</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии ионов, м<sup>2</sup>/с;  $m$  – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1с, кг;  $t$  - период падения капли, с.

Полярографический метод анализа находит широкое применение в практике. При его помощи могут быть определены почти все катионы металлов и многие анионы. Метод используется для определения незначительных примесей в металлах и горных породах, а также при анализе ряда органических соединений. Точность анализов может быть доведена до 1%.

#### **4 АВАРИЙНОСТЬ ТРУБОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ**

Анализ опыта эксплуатации ТП систем свидетельствует, что еще до эксплуатации и в ее процессе направлено на снижение капитальных затрат, которое неизбежно ведет к появлению отказов, под которыми понимают события, приводящие к разливам на рельеф транспортируемого продукта в результате разгерметизации ТП. Оценка уровня аварийности тех или иных трубопроводов производится с использованием показателя удельной частоты отказов, имеющего размерность (шт/км\*год).

В числе основных причин аварийности трубопроводов обычно фигурируют механические повреждения труб, строительный брак, внешняя и внутренняя коррозия металла. Анализ литературных данных, опубликованных ранее говорит о преобладающем влиянии на аварийность промышленных трубопроводов внутренней коррозии.

Результаты многолетних натурных испытаний образцов, обследование ТП показывают, что при заглублении ТП до проектных отметок скорость коррозии не превышает 0,2 мм/год. В то же время при наземной прокладке ТП без внешней изоляции и некачественно выполненной обваловке скорость внешней коррозии в условиях бактериальной активности грунта может достигать 1 мм/год и более. Прокладка ТП на таких участках должна производиться с наружным полимерным покрытием, нанесенным в заводских условиях.

## ***ВОПРОСЫ И ОТВЕТЫ***

1. Что вызывает коррозию металлов?

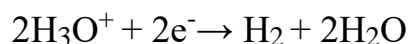
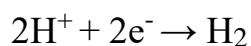
Окислительно-восстановительная реакция, в результате которой металлы переходят в окисленную форму является коррозией.

2. Какие виды коррозии Вы знаете?

Встречаются следующие виды коррозии металлов: равномерная»,. неравномерная; избирательная; местная (пятнами); язвенная (питтинговая); точечная; межкристаллитная; растрескивающая; подповерхностная.

3. Какая коррозия имеет наибольшее распространение?

Наибольшее распространение имеет коррозия с водородной и кислородной деполяризацией. Водородная деполяризация осуществляется на катоде в кислой среде.



4. Что такое электролиз?

Электролиз – это возникновение химических превращений в электрохимической системе при пропускании через нее электрического тока. В процессе электролиза происходит превращение электрической энергии в химическую.

5. Назовите первый закон Фарадея!

При электролизе количество вещества, выделяющегося на электродах прямо пропорционально количеству электричества, которое протекло через электролит.



6. Назовите второй закон Фарадея!

Количество выделенного вещества на электродах прямо пропорционально его химическому эквиваленту. По-другому общий закон Фарадея гласит: количество вещества, выделяющегося на электродах при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества и химическому эквиваленту данного вещества.

$$m = K_g / F,$$

где  $m$  – количество вещества, выделившегося при электролизе;  $K$  – электрохимический эквивалент элемента.

7. Что такое плотность тока?

Скорость электродного процесса в соответствии с законом Фарадея характеризуется силой тока или плотностью тока

$$I = J/S,$$

где  $J$  - сила поляризованного тока,  $S$  -площадь электродов.

8. Из каких стадий состоит электрохимическая реакция?

Любая электрохимическая реакция состоит из двух стадий:

- 1 – подаче реагирующего вещества или отвод продуктов реакции,
- 2 – собственно электрохимическая реакция с участием ионов и электронов.

9. Что такое концентрационная и электрохимическая поляризация?

Протекание тока через систему катод – раствор – анод приводит к изменению концентрации ионов в приэлектродных слоях электролита. Концен-

трационная поляризация возникает вследствие изменения концентрации реагирующих веществ у электрода, вызванного отставанием скорости диффузии и переноса ионов от скорости разряда.

Перенапряжение при выделении водорода на металлах с увеличением возрастает с увеличением плотности тока и вызвано замедлением самой реакции.

10. Что влияет на величину перенапряжения водорода?

На перенапряжение влияет природа катода, сила тока, температура, активность ионов водорода и концентрация ПАВ.

11. Что такое электрохимическая коррозия?

Коррозией называют химическое разрушение металла, его окисление в водных растворах и агрессивных средах. Происходит обмен ионами между металлом и раствором, идет выделение электронов, т.е. происходит электрохимический процесс.

12. Что такое гальванический элемент?

Поскольку металлы состоят из неодинаковых по размерам зерен кристаллов с различными кристаллическими гранями и дефектами кристаллических решеток, происходит разделение поверхности металла на участки анодного и катодного процессов, эти участки и образуют гальванический элемент.

13. Методы защиты от электрохимической коррозии.

Протекторная защита, катодная защита, пассивирование металлов, лакокрасочные покрытия, специальные сплавы.

#### 14. Что такое полярография?

Полярография является качественным и количественным методом, основанным на измерении тока в гальваническом элементе, составленном из ртутного капельного электрода и электрода сравнения. Неполаризующимся электродом является ртуть. При условии, что ртуть слабо поляризуется и потенциал практически не меняется, считают, что изменение потенциала другого электрода характеризуется изменением полного напряжения, приложенного к электролизеру.

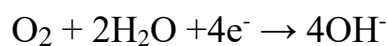
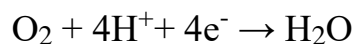
При помощи полярографического метода могут быть определены все катионы металлов и многие анионы.

#### 15. Что такое анодная пассивность?

Анодная пассивность металла в различных средах в отсутствии тока связаны с возникновением защитных пленок. Защитные пленки бывают фазовые и адсорбционные. Оксиды образуют плотные фазовые пленки.

В случае адсорбции кислорода возникает явление хемосорбции. В общем случае металл покрыт оксидами или слоем хемосорбционного кислорода.

Коррозионная деполаризация осуществляется на катоде в нейтральной среде:



#### 16. На какие группы делятся металлы по отношению к электрохимической коррозии?

Металлы делятся на 4 группы и определяются их стандартными электродными потенциалами.

1 группа – активных металлы (щелочные металлы – кадмий)  $E = -0,4 \text{ В}$ . Их коррозия возможна даже в нейтральных средах, в которых отсутствует кислород.

2 группа – металлы средней активности – располагаются между кадмием и водородом ( $E = 0,0 \text{ В}$ ). Подвергаются коррозии в кислых средах.

3 группа – малоактивные металлы – находятся между водородом и родием ( $E = +0,8 \text{ В}$ ). Устойчивы к коррозии в нейтральных и кислых средах, где отсутствует кислород и другие окислители.

4 группа – малоактивные металлы – золото, платина, иридий, палладий. Могут подвергаться коррозии только при наличии сильных окислителей.

17. Что способствует повышению стойкости металла к коррозии?

Изменение состава металла, когда в металл вводятся соединения, которые увеличивают его коррозионную стойкость. Изменение состава коррозионной среды (введение ингибиторов коррозии или удаление примесей). Эти факторы способствуют повышенной стойкости металла к коррозии.

18. Что такое ингибиторы коррозии? Назовите классификацию ингибиторов коррозии.

Вещества, добавляемые в коррозионную сферу, которые вызывают уменьшение скорости коррозии называют ингибиторами. Классификация ингибиторов следующая:

- 1) по механизму действия анодные, катодные, экранирующие;
- 2) по составу – органические и неорганические;
- 3) по условиям применения – жидкофазные и парофазные;
- 4) по признаку зависимости от pH среды – нейтральные среды, щелочные среды, кислые среды.

19. Как оценивается эффективность действия ингибиторов коррозии?

Эффективность ингибиторной защиты зависит от концентрации ингибитора в водной фазе добавляемой продукции и способности ингибитора создавать и сохранять сплошную защитную пленку на поверхности.

20. Какой из известных стимуляторов коррозии ожидается наиболее сильным?

По своей агрессивности и разнообразности форм проявления сероводород является наиболее сильным из всех стимуляторов коррозии. Большие скорости выделения водорода и проникновение его через сульфидные слои вглубь способствует водородному разрушению корродирующих стальных конструкций в средах, содержащих  $H_2S$ .

21. Назовите методы защиты металлической поверхности от коррозионной среды.

К методам защиты металлов относятся покрытия (краски, эмали, металлические покрытия). В случае металлического покрытия металла выбирают такой, чтобы его потенциал был более отрицательным (например, цинк). Такое покрытие называют анодным.

Следующим видом защиты является легирование – введение в состав компонентов, которые вызывают пассивность металла вследствие образования оксидных пленок. В качестве таких компонентов применяются хром, никель, вольфрам.

22. Назовите разновидности электрохимической защиты.

Различают протекторную защиту и катодную защиту (наложенным током). Протектор – это металл с потенциалом более отрицательным, чем защищаемый металл. Катодная защита – защита наложенным током. Защищаемый объект подключается к отрицательному полюсу источника тока, а к

положительному полюсу присоединяют вспомогательный анод (железную пластину), которую закапывают в землю.

23. Какие виды коррозии вы знаете, что к ним относится?

Различают химическую и электрохимическую коррозию как разновидности биокоррозии. К химической коррозии относятся реакции, протекающие при взаимодействии металлов с газами в отсутствии влаги, а также в непроводящих электрический ток жидкостях. Поэтому химическую коррозию часто называют газовой.

Электрохимическая коррозия протекает при контакте металла с электролитами, в связи с возникновением в системе электрического тока, в результате протекания двух сопряженных реакций окисления и восстановления, в результате восстановления на поверхности металла микрогальванических элементов. Биокоррозия это коррозионные процессы под действием микроорганизмов.

24. Причины возникновения электрохимической коррозии.

Это существование микронеоднородностей поверхности, в следствии чего образуются катодные и анодные участки.

25. Из каких трех основных стадий состоит процесс коррозии?

Коррозионный процесс состоит из трех основных стадий:

- 1) Транспортировка реагирующих веществ к поверхности раздела,
- 2) гетерогенной реакции,
- 3) отводу продуктов из зоны реакции.

26. Что такое продукты реакции?

Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды, называются продуктами коррозии.

27. Что называется коррозионной стойкостью?

Коррозионной стойкостью или химическим сопротивлением металла называют способность металла сопротивляться воздействию среды (иногда это называют химическим сопротивлением).

28. Термодинамический критерий возможности самопроизвольного процесса коррозии.

Возможность прохождения самопроизвольной химической реакции определяется величиной и знаком изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса  $\Delta G < 0$ ).

29. Что такое гетерогенный процесс?

Гетерогенным процессом называются реакции, протекающие на поверхности раздела соприкасающихся фаз (горение, окисление металлов газами, растворение твердых веществ и газов в жидкости).

30. Какие бывают особенности протекания гетерогенных процессов?

Важной особенностью протекания гетерогенных процессов является зависимость скорости их протекания от размеров и состояния поверхности раздела фаз. Для гетерогенного процесса характерна его многостадийность.

31. Приведите уравнение Фика. Что оно характеризует?

Уравнение Фика характеризует количество вещества  $dm$ , переносимого в результате диффузии за единицу времени  $dt$  через сечение  $S$ .

$$\frac{dm}{d\tau} = -D \frac{dc}{dx} S$$

$D$  – коэффициент диффузии, это количество вещества продиффундировавшего в единицу времени  $dt$  через единицу площади  $S$  при градиенте концентрации равным единице.



## **ЗАДАЧИ ПО ТЕМЕ «КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ»**

### Задача 1.

В каком случае цинк корродирует быстрее: в контакте с никелем, железом или с висмутом? Ответ поясните. Напишите для всех случаев уравнение электрохимической коррозии в серной кислоте. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на кальции, обладать защитными свойствами?

### Задача 2.

Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты железа. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на алюминии, обладать защитными свойствами?

### Задача 3.

Деталь сделана из сплава, в состав которого входит магний и марганец. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии: а) в кислой среде; б) в кислой среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на олове, обладать защитными свойствами?

### Задача 4.

С целью защиты от коррозии цинковое изделие покрыли оловом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите уравнение атмосферной коррозии данного изделия при нарушении целостности покрытия. Оценить коррозионную стойкость алюминия в серной кислоте, если убыль массы алюминиевой пластины размером 70x20x1 мм составила после 8 суток испытания 0,0348 г.

#### Задача 5.

Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под влиянием капли, является анодным, а какой катодным? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на никеле, обладать защитными свойствами?

#### Задача 6.

Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты никеля. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии в среде азотной кислоты. Оценить коррозионную стойкость кадмия на воздухе при высоких температурах. Образец кадмия плотностью  $\rho = 8,65$  г/см<sup>3</sup>, размером 45х25х1 мм после 150 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,0031 г.

#### Задача 7.

Сплав содержит железо и никель. Какой из названных компонентов будет разрушаться при атмосферной коррозии? Приведите уравнение анодного и катодного процессов. Оценить коррозионную стойкость цинка на воздухе при высоких температурах. Образец цинка размером 50х30х1 мм после 180 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,6032 г.

#### Задача 8.

Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в азотной кислоте. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на свинце, обладать защитными свойствами?

## ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

Задача 1.

В каком случае цинк корродирует быстрее: в контакте с никелем, железом или с висмутом? Ответ поясните. Напишите для всех случаев уравнение электрохимической коррозии в серной кислоте. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на кальции, обладать защитными свойствами?

Решение.

В месте контакта двух металлов корродирует более активный металл. Происходит отток электронов от более активного металла к менее активному. Металл тем активнее, чем более отрицателен его электродный потенциал. В таблице электродных потенциалов найдем:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$$

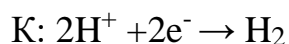
$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,250 \text{ В}$$

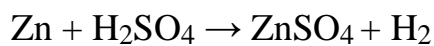
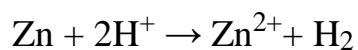
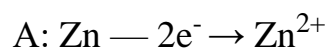
$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = +0,215 \text{ В}$$

В данном случае, цинк корродирует быстрее в контакте с висмутом, так как из перечисленных металлов, Вi является самым неактивным. В образовавшейся паре роль анода выполняет цинк.

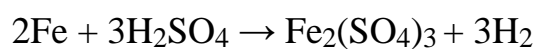
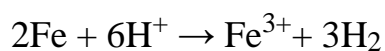
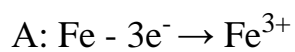
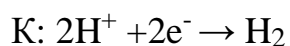
Запишем уравнения электрохимической коррозии в серной кислоте:

*Zn—Bi*

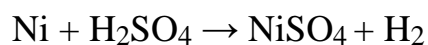
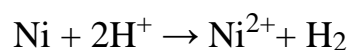
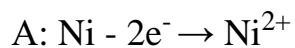
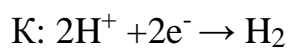




### *Fe-Bi*



### *Ni-Bi*



Будет ли оксидная пленка, образующаяся на кальции, обладать защитными свойствами?

Защитные свойства пленки оценивают величине фактора Пиллинга-Бэдвордса: ( $\alpha = V_{ок}/V_{Me}$ ), значения которого вы найдете в таблице, приведенной в теоретической части данного раздела. Мы рассчитаем значение  $\alpha$  по формуле:

$$\alpha = V_{ок}/V_{Me} = M_{ок} \cdot \rho_{Me} / (n \cdot A_{Me} \cdot \rho_{ок})$$

$$M_{ок} = 40 + 16 = 56 \text{ г/моль}$$

$$A_{Me} = 40 \text{ г/моль}$$

$$n = 1$$

$$\rho_{Me} = 1,55 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{ок} = 3,37 \text{ г/см}^3$$

$$\alpha = V_{ок}/V_{Me} = 56 \cdot 1,55 / (40 \cdot 1 \cdot 3,37)$$

$$\alpha = 0,64$$

т.е.  $\alpha < 1$ , а это значит, что оксидная пленка, образующаяся на Са, не обладает защитными свойствами.

Задача 2.

Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты железа. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на алюминии, обладать защитными свойствами?

Решение.

Протекторная защита заключается в присоединении к защищаемому металлическому изделию, металла с более отрицательным значением стандартного электродного потенциала  $E_0$ , т.е. более активного металла. Для защиты железа подойдут, например, цинк и бериллий:

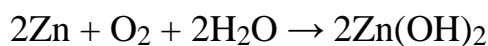
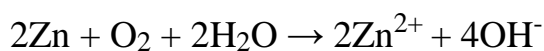
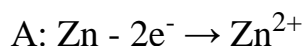
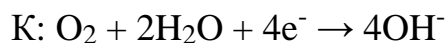
$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$$

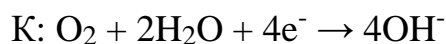
$$E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}} = -1,850 \text{ В}$$

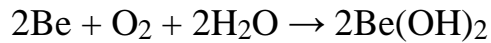
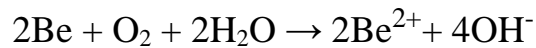
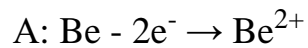
Запишем уравнения электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом:

*Fe—Zn*



*Fe-Be*





Будет ли оксидная пленка, образующаяся на алюминии, обладать защитными свойствами?

Защитные свойства пленки оценивают величине фактора Пиллинга-Бэдвордса: ( $\alpha = V_{ок}/V_{Me}$ ), значения которого вы найдете в таблице, приведенной в теоретической части данного раздела. Мы рассчитаем значение  $\alpha$  по формуле:

$$\alpha = V_{ок}/V_{Me} = M_{ок} \cdot \rho_{Me} / (n \cdot A_{Me} \cdot \rho_{ок})$$

$$M_{ок} = 27 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 102 \text{ г/моль}$$

$$A_{Me} = 27 \text{ г/моль}$$

$$n = 2$$

$$\rho_{Me} = 2,7 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{ок} = 3,99 \text{ г/см}^3$$

$$\alpha = V_{ок}/V_{Me} = 102 \cdot 2,7 / (27 \cdot 2 \cdot 3,99)$$

$$\alpha = 1,3$$

т.е.  $2,5 > \alpha > 1$ , а это значит, что оксидная пленка, образующаяся на Al, является сплошной и обладает защитными свойствами.

Задача 3.

Деталь сделана из сплава, в состав которого входит магний и марганец. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии: а) в кислой среде; б) в кислой среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на олове, обладать защитными свойствами?

Решение.

При электрохимической коррозии сплава, в первую очередь будет разрушаться более активный металл, т.е. металл, имеющий более отрицательное значение стандартного электродного потенциала. В таблице электродных потенциалов найдем:

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ В}$$

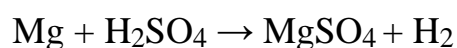
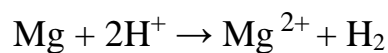
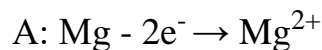
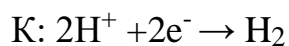
$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ В}$$

По значениям  $E$  видно, что магний является более активным металлом, чем марганец, вследствие чего при коррозии Mg будет разрушаться в первую очередь.

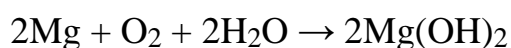
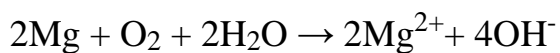
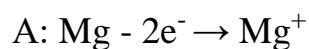
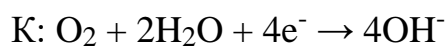
Запишем уравнения электрохимической коррозии магния в кислой среде и в кислой среде, насыщенной кислородом:



а) в кислой среде



б) в кислой среде, насыщенной кислородом



Будет ли оксидная пленка, образующаяся на олове, обладать защитными свойствами?

Защитные свойства пленки оценивают величине фактора Пиллинга—Бэдвордса: ( $\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}}$ ), значения которого вы найдете в таблице, приведенной в теоретической части данного раздела. Мы рассчитаем значение  $\alpha$  по формуле:

$$\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} = M_{\text{ок}} \cdot \rho_{\text{Ме}} / (n \cdot A_{\text{Ме}} \cdot \rho_{\text{ок}})$$

Олово может образовать два оксида SnO и SnO<sub>2</sub>, поэтому рассчитаем значение  $\alpha$  для каждого случая

$$M_{\text{SnO}} = 119 + 16 = 135 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{SnO}_2} = 119 + 16 \cdot 2 = 151 \text{ г/моль}$$

$$A_{\text{Sn}} = 119 \text{ г/моль}$$

$$n = 1$$

$$\rho_{\text{Sn}} = 7,31 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{SnO}} = 6,45 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{SnO}_2} = 6,95 \text{ г/см}^3$$

$$\alpha = V_{\text{SnO}}/V_{\text{Sn}} = 135 \cdot 7,31 / (119 \cdot 1 \cdot 6,45) = 1,3$$

$$\alpha = 1,3$$

$$\alpha = V_{\text{SnO}_2}/V_{\text{Sn}} = 151 \cdot 7,31 / (119 \cdot 1 \cdot 6,95) = 1,4$$

$$\alpha = 1,4$$

т.е для всех оксидных пленок  $\alpha$  лежит в интервале  $2,5 > \alpha > 1$ , т.е. они являются сплошными и обладают защитными свойствами.

#### Задача 4.

С целью защиты от коррозии цинковое изделие покрыли оловом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите уравнение атмосферной коррозии данного изделия при нарушении целостности покрытия. Оценить коррозионную стойкость алюминия в серной кислоте, если убыль массы алюминиевой пластины размером 70x20x1 мм составила после 8 суток испытания 0,0348 г.

#### Решение.

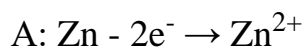
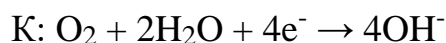
Если металлическое покрытие изготовлено из металла с более отрицательным потенциалом (более активный), чем защищаемый, то оно называется анодным покрытием. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с более положительным потенциалом (менее активный), чем защищаемый, то оно называется катодным покрытием.

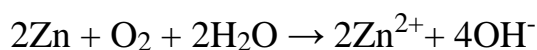
В таблице электродных потенциалов найдем:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$$

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$$

Олово будет выполнять роль катода и покрытие из него – катодное. При нарушении целостности покрытия, корродировать будет цинк, как более активный металл. При атмосферной коррозии протекают следующие уравнения реакций:





Оценить коррозионную стойкость алюминия в серной кислоте, если убыль массы алюминиевой пластины плотностью  $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$ , размером 70x20x1 мм составила после 8 суток испытания 0,0348 г.

Оценить коррозионную стойкость металла можно по формуле:

$$K_H = 365 \cdot h / \tau$$

$$h = \Delta m / (S \cdot \rho)$$

Найдем площадь поверхности металла:

$$S = 2 \cdot (7 \cdot 2) + 2 \cdot (7 \cdot 0,1) + 2 \cdot (2 \cdot 0,1) = 29,8 \text{ см}^2$$

$$h = 0,0348 / (29,8 \cdot 2,7) = 0,00043 \text{ см} = 0,0043 \text{ мм}$$

$$K_H = 365 \cdot 0,0043 / 8 = 0,02 \text{ мм/год}$$

По десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов, алюминий соответствует 4 баллам и относится к стойким металлам.

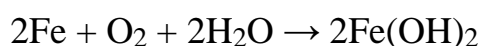
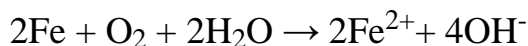
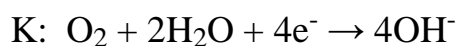
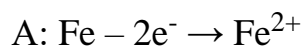
Задача 5.

Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под влиянием капли, является

анодным, а какой катодным? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на никеле, обладать защитными свойствами?

Решение.

При нанесении на стальной предмет капли воды, наибольший доступ воздуха будет по краям капли, где протекает процесс восстановления кислорода. Т.е. края капли выступают в качестве катода. Для окисления железа остается центр капли, где доступ воздуха минимален. Здесь центр капли является анодом. В этом случае протекают следующие реакции:



Будет ли оксидная пленка, образующаяся на никеле, обладать защитными свойствами?

Защитные свойства пленки оценивают величине фактора Пиллинга—Бэдвордса: ( $\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}}$ ), значения которого вы найдете в таблице, приведенной в теоретической части данного раздела. Мы рассчитаем значение  $\alpha$  по формуле:

$$\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} = M_{\text{ок}} \cdot \rho_{\text{Ме}} / (n \cdot A_{\text{Ме}} \cdot \rho_{\text{ок}})$$

$$M_{\text{ок}} = 59 + 16 = 75 \text{ г/моль}$$

$$A_{Me} = 59 \text{ г/моль}$$

$$n = 1$$

$$\rho_{Me} = 8,9 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{ок} = 6,7 \text{ г/см}^3$$

Подставим значения в формулу:

$$\alpha = 75 \cdot 8,9 / (59 \cdot 1 \cdot 6,7) = 1,7$$

т.е  $\alpha$  лежит в интервале  $2,5 > \alpha > 1$ , т.е. оксидная пленка является сплошной и обладает защитными свойствами.

Задача 6.

Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты никеля. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии в среде азотной кислоты. Оценить коррозионную стойкость кадмия на воздухе при высоких температурах. Образец кадмия плотностью  $\rho = 8,65 \text{ г/см}^3$ , размером  $45 \times 25 \times 1 \text{ мм}$  после 150 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,0031 г.

Решение.

Протекторная защита – один из видов электрохимической защиты – заключается в следующем. К защищаемому сооружению присоединяют пластины более активного металла, который называется протектором. Протек-

тор – металл с более отрицательным потенциалом – является анодом, а защищаемое сооружение – катодом. Соединение протектора и защищаемого сооружения проводником тока, приводит к разрушению протектора.

Для протекторной защиты никеля подойдут, например, железо и цинк:

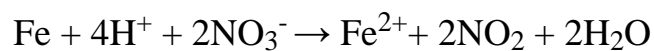
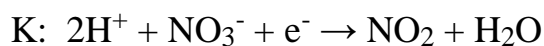
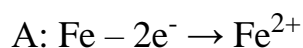
$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = - 0,250 \text{ В}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = - 0,440 \text{ В}$$

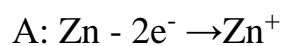
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = - 0,763 \text{ В}$$

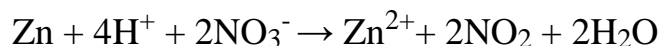
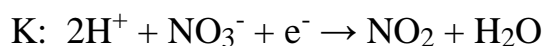
При электрохимической коррозии в среде азотной кислоты протекают следующие реакции:

*Ni — Fe*



*Ni — Zn*





Оценить коррозионную стойкость кадмия на воздухе при высоких температурах. Образец кадмия плотностью  $\rho = 8,65 \text{ г/см}^3$ , размером 45x25x1 мм после 150 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,0031 г.

Оценить коррозионную стойкость металла можно по формуле:

$$K_H = 365 \cdot h / \tau \quad h = \Delta m / (S \cdot \rho)$$

Найдем площадь поверхности металла:

$$S = 2 \cdot (4,5 \cdot 2,5) + 2 \cdot (4,5 \cdot 0,1) + 2 \cdot (2,5 \cdot 0,1) = 23,9 \text{ см}^2$$

Масса металла до начала коррозии равна:

$$m_1 = V \cdot \rho = 4,5 \cdot 2,5 \cdot 0,1 \cdot 8,65 = 9,7313 \text{ г}$$

Убыль массы:

$$\Delta m = m_1 - m_2 = 10,0031 - 9,7313 = 0,2718$$

$$h = 0,2718 / (23,9 \cdot 8,65) = 0,0013 \text{ см} = 0,013 \text{ мм}$$

$$K_H = 365 \cdot 0,013 \cdot 24 / 150 = 0,76 \text{ мм/год}$$



По десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов, определяем, что в данных условиях, кадмий соответствует 7 баллам и относится к пониженностойким металлам.

Задача 7.

Сплав содержит железо и никель. Какой из названных компонентов будет разрушаться при атмосферной коррозии? Приведите уравнение анодного и катодного процессов. Оценить коррозионную стойкость цинка на воздухе при высоких температурах. Образец цинка размером 50x30x1 мм после 180 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,6032 г.

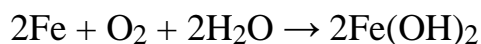
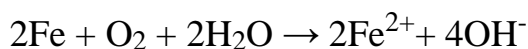
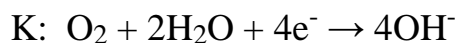
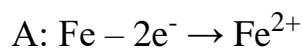
Решение.

Исходя из положения металлов в электрохимическом ряду напряжений металлов, находим, что железо более активный металл, чем никель:

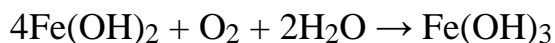
$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = - 0,440 \text{ В}$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = - 0,250 \text{ В}$$

Поэтому в первую очередь при атмосферной коррозии будет разрушаться железо. В этом случае протекают следующие реакции:



Далее  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  переходит в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



Оценить коррозионную стойкость цинка на воздухе при высоких температурах. Образец цинка плотностью  $\rho = 7,14 \text{ г/см}^3$ , размером  $50 \times 30 \times 1 \text{ мм}$  после 180 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,6032 г.

Оценить коррозионную стойкость металла можно по формуле:

$$K_H = 365 \cdot h / \tau$$

$$h = \Delta m / (S \cdot \rho)$$

Найдем площадь поверхности металла:

$$S = 2 \cdot (5 \cdot 3) + 2 \cdot (5 \cdot 0,1) + 2 \cdot (3 \cdot 0,1) = 31,6 \text{ см}^2$$

Масса металла до коррозии равна:

$$m_1 = V \cdot \rho = 5 \cdot 3 \cdot 0,1 \cdot 7,14 = 10,71 \text{ г.}$$

Убыль массы:

$$\Delta m = m_1 - m_2 = 10,71 - 10,6032 = 0,1068$$

$$h = 0,1068 / (31,6 \cdot 7,14) = 0,00047 \text{ см} = 0,0047 \text{ мм}$$

$$K_H = 365 \cdot 0,0047 / 7,5 = 0,23 \text{ мм/год}$$

По десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов, цинк соответствует 6 баллам и относится к пониженностойким металлам.

### Задача 8.

Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в азотной кислоте. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на свинце, обладать защитными свойствами?

### Решение.

Протекторная защита – один из видов электрохимической защиты – заключается в следующем. К защищаемому сооружению присоединяют пластины более активного металла, который называется протектором. Протектор – металл с более отрицательным потенциалом – является анодом, а защищаемое сооружение – катодом. Соединение протектора и защищаемого сооружения проводником тока, приводит к разрушению протектора.

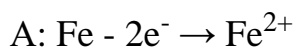
Для протекторной защиты никеля подойдут, например, железо и цинк:

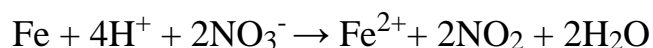
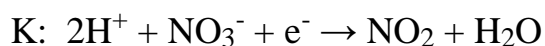
$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = - 0,250 \text{ В}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = - 0,440 \text{ В}$$

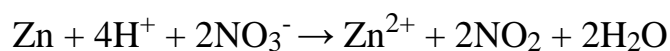
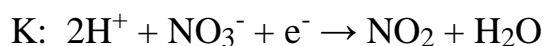
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = - 0,763 \text{ В}$$

При электрохимической коррозии в среде азотной кислоты протекают следующие реакции:





*Ni — Zn*



Оценить коррозионную стойкость кадмия на воздухе при высоких температурах. Образец кадмия плотностью  $\rho = 8,65 \text{ г/см}^3$ , размером  $45 \times 25 \times 1 \text{ мм}$  после 150 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,0031 г.

Оценить коррозионную стойкость металла можно по формуле:

$$K_H = 365 \cdot h / \tau$$

$$h = \Delta m / (S \cdot \rho)$$

Найдем площадь поверхности металла:

$$S = 2 \cdot (4,5 \cdot 2,5) + 2 \cdot (4,5 \cdot 0,1) + 2 \cdot (2,5 \cdot 0,1) = 23,9 \text{ см}^2$$

Масса металла до начала коррозии равна:

$$m_1 = V \cdot \rho = 4,5 \cdot 2,5 \cdot 0,1 \cdot 8,65 = 9,7313 \text{ г}$$

Убыль массы:

$$\Delta m = m_1 - m_2 = 10,0031 - 9,7313 = 0,2718$$

$$h = 0,2718 / (23,9 \cdot 8,65) = 0,0013 \text{ см} = 0,013 \text{ мм}$$

$$K_H = 365 \cdot 0,013 \cdot 24 / 150 = 0,76 \text{ мм/год}$$

По десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов, определяем, что в данных условиях, кадмий соответствует 7 баллам и относится к пониженностойким металлам.

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

*Однотомное издание, имеющее одного, двух или трех авторов:*

1. Булидорова Г.В. Электрохимия и химическая кинетика: учебное пособие; Министерство образ и наук России, Казанский Национальный Исследовательский Технологический университет, Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. 372 с.
2. Герасимова Я.И. Курс физической химии. М.: Химия, 1973. 624 с.
3. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М.: Высш. школа, 1983. 383 с.
4. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971. 384 с
5. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Metallургия, 1964. 676 с.
6. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. Москва ОАО «ВНИИО-ЭНГ», 2005. 332 с
7. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. - 583 с.
8. Кондратьева Р.Н. Краткий курс физической химии. М.: Высш. школа, 1978. 312 с.
9. Крупин С.В. Физическая химия. Тексты лекций. Часть первая. Казань: Казан. гос.технол. ун-т, 2005.144 с.
10. Крупин С.В. Физическая химия. Тексты лекций. Часть вторая. Казань: Казан. гос.технол. ун-т, 2005.180 с.
11. Кузовенко С.В., Байталов Д.А. Прикладная электрохимия. Учебное пособие. Изд-во Казанского университета. 1981.
12. Мищенко К.П. Практические работы по физической химии. М.: Госхимиздат, 1974. 376 с.
13. Мягченков В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы: Материалы лекций; Казань: Казан. гос. технол. ун-т., 2005. 232 с.

14. *Равделя А.А., Пономаревой А.* Краткий справочник физико-химических величин. СПб: «Иван Федоров», 2002. 240 с.

15. *Угрюмов О.В., Ившин Я.В.* Азот фосфоразотсодержащие ингибиторы коррозии нефтепромышленного оборудования. Казань: Казан. Гос.ун-т, 2009, 213 с.

16. *Шаталов А.Я., Маршаков И.К.* Практикум по физической химии. М.: Высш. школа, 1968. 224 с.

17. *Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. Изд.2-е. Учеб. Пособие для хим.- технологич. вузов. М.: «Высш. школа», 1969. 432 с.

18. *Эткинс П.* Физическая химия. Второй том. М.: «Мир», 1980. 581 с.

19. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. Учебник для вузов. М.: Высш. школа, 1988. 496 с.

*Электронные ресурсы:*

13. Инструкция по неразрушающим методам контроля качества сварных соединений при строительстве и ремонте промыслов, СТО Газпром 2-2.4-083-2006

14. Инструкция по протекторной защите промышленных трубопроводов от грунтовой коррозии ОАО «Татнефть», 2005

15. Межгосударственный стандарт Единая система защиты от коррозии и старения

16. Общие требования к защите от коррозии ГОСТ 9.602

17. Сооружения подземные

18. Типовая инструкция по организации безопасного проведения газоопасных работ, ВЦСПС, 1984

19. Трубопроводы стальные магистральные ГОСТ Р 51164-98

*Учебное издание*

**Долгих Сергей Александрович**

**Крупин Станислав Васильевич**

**Мухаматдинов Ирек Изаилович**

**Кутлин Тимур Олегович**

**МЕТОДЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ  
НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО  
ОБОРУДОВАНИЯ**

**Учебно-методическое пособие**



Подписано в печать 2020.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 5,34.

Уч.-изд. л. 4,11. Тираж 150 экз. Заказ 107/10

Отпечатано в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужина, 1/37

тел. (843) 233-73-59, 233-73-28