

## METHODS OF CORROSION PREVENTION

V. P. GRIGORYEV

*Two methods of corrosion prevention are considered from the modern standpoint:*

*a. Method of corrosion prevention based on modifying the electrochemical properties of a metal under the influence of a polarizing current.*

*b. Special treatment of the medium to depress its aggressiveness by introducing small amounts of special substances called corrosion inhibitors.*

**На базе современных представлений электрохимии изложены теоретические основы защиты металлов от коррозии с помощью наложенного внешнего тока (электрохимическая защита) и использования специальных веществ для понижения агрессивности среды – ингибиторов коррозии.**

## ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

В. П. ГРИГОРЬЕВ

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

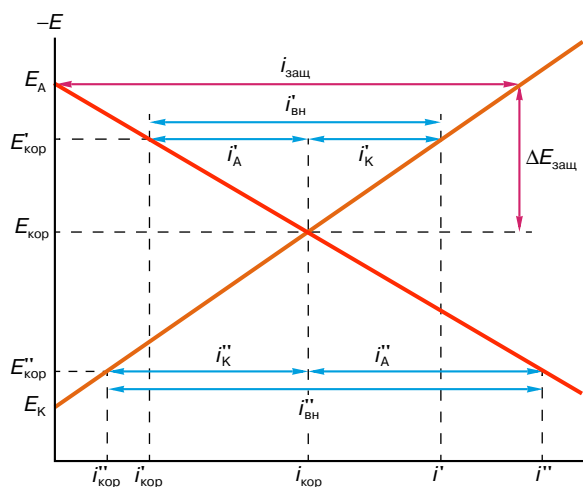
Современная защита металлов от коррозии базируется на следующих методах: повышение химического сопротивления конструкционных материалов, изоляция поверхности металла от агрессивной среды, понижение агрессивности производственной среды, снижение коррозии наложением внешнего тока (электрохимическая защита). Эти методы можно разделить на две группы. Первые два метода обычно реализуются до начала производственной эксплуатации металлоизделия (выбор конструктивных материалов и их сочетаний еще на стадии проектирования и изготовления изделия, нанесение на него гальванических и иных защитных покрытий). Последние два метода, напротив, могут быть осуществлены только в ходе эксплуатации металлоизделия (пропускание тока для достижения защитного потенциала, введение в технологическую среду специальных добавок-ингибиторов) и не связаны с какой-либо предварительной обработкой до начала использования. При применении первых двух методов не могут быть изменены состав сталей и природа защитных покрытий данного металлоизделия при непрерывной его работе в условиях меняющейся агрессивности среды. Вторая группа методов позволяет при необходимости создавать новые режимы защиты, обеспечивающие наименьшую коррозию изделия при изменении условий их эксплуатации. Например, на разных участках трубопровода в зависимости от агрессивности почвы можно поддерживать различные плотности катодного тока или для разных сортов нефти, прокачиваемой через трубы данного состава, использовать разные ингибиторы.

В статье рассматриваются теоретические основы именно этой группы методов как имеющих особо важное значение для защиты готовых изделий, подвергающихся коррозионному разрушению.

### ПРИНЦИП ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Электрохимическая защита основана на том, что, сдвигая потенциал металла пропусканием внешнего тока, можно изменять скорость его коррозии. Принцип этого вида защиты иллюстрирует диаграмма (рис. 1).

Проекция точки пересечения кривой ионизации металла с катодной кривой восстановления деполаризатора на ось абсцисс дает ток коррозии  $i_{кор}$  при отсутствии какого-либо внешнего воздействия на эту коррозионную систему, а проекция указанной точки на ось ординат – величину установившегося



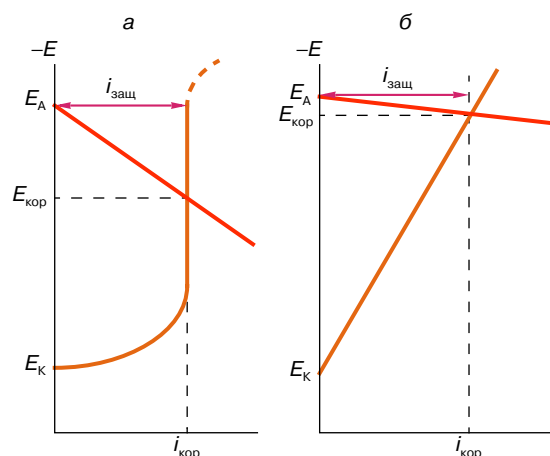
**Рис. 1.** Коррозионная диаграмма в условиях наложения на металл внешних катодного  $i'_{вн}$  или анодного  $i''_{вн}$  токов.  $E_A$  и  $E_K$  – равновесные потенциалы соответственно для реакций ионизации металла и восстановления деполаризатора

в этих условиях потенциала коррозии  $E_{кор}$ . При пропускании через корродирующий металл внешнего катодного тока потенциал его сдвигается в отрицательную сторону и принимает новое значение  $E'_{кор}$ . Скорость коррозии металла, определяемая соответствующим током на прямой ионизации металла при этом новом значении потенциала, равна  $i'_{кор}$ .

Из диаграммы видно, что это состояние достигается при пропускании внешнего тока величиной  $i'_{вн}$ . Причем часть этого тока  $i'_A$  идет на подавление анодной реакции ионизации металла (то есть его коррозии), а другая часть  $i'_к$  – на ускорение катодного процесса:  $i'_{вн} = i'_A + i'_к$ . Увеличение внешнего катодного тока до величины  $i_{защ}$ , обеспечивающей достижение равновесного потенциала  $E_A$  корродирующего металла, полностью подавляет коррозионный процесс (см. рис. 1). Согласно теории, в общем случае ток полный защиты  $i_{защ}$  в условиях коррозии с водородной деполаризацией  $i_{защ} = i_{кор} \exp(\Delta E_{защ} / \epsilon_k)$ , где  $\epsilon_k$  – катодная поляризуемость корродирующего металла  $dE/dlni_k$ . Обычно  $i_{защ} \gg i_{кор}$  для кислых сред. В этих условиях основная часть пропускаемого внешнего тока идет на ускорение выделения водорода. Для кислых сред такой метод защиты малоэффективен и даже несколько рискован, так как, во-первых, значительная часть тока уходит не на подавление коррозии, а на выделение водорода, а во-вторых, интенсивное выделение водорода на поверхности металла может привести к его наводороживанию (растворению водорода в металле) и как следствие этого – ухудшению его механических свойств, отслаиванию защитных покрытий и т.д.

Однако для наиболее распространенного вида коррозии металлов с кислородной деполаризацией в условиях ограниченного доступа кислорода нало-

жение внешнего катодного тока эффективно для предотвращения коррозии. Этот способ также эффективен при коррозии металлов, когда отсутствует поляризация анодных участков. В обоих случаях  $i_{защ} \approx i_{кор}$  (рис. 2).



**Рис. 2.** Коррозионные диаграммы при кислородной деполаризации катода на предельном токе (а) и слабополяризуемом аноде (б). Ток защиты равен току коррозии:  $i_{защ} = i_{кор}$

### Катодная защита

Электрохимическая защита, основанная на наложении катодного тока, носит название катодной. Она реализуется в производственных условиях в двух вариантах. В первом необходимый сдвиг потенциала обеспечивается подключением защищаемого изделия в качестве катода к внешнему источнику тока. В качестве анода используются вспомогательные инертные электроды. Так защищают буровые платформы, сварные металлические основания, подземные трубопроводы. Катодная защита эффективно используется для подавления не только общей коррозии, но и ее различных видов, например для предотвращения питтинговой коррозии (вид коррозии, очаги которой в начальной стадии имеют вид точек, а в развитом состоянии – коррозионных язв) нержавеющей стали и алюминия, коррозионного растрескивания под напряжением латуней магния, межкристаллитной коррозии нержавеющей стали. Другой вариант этого вида защиты – протекторная или гальваническая катодная защита. В этом случае катодная поляризация металлоизделия достигается за счет контакта его с более электроотрицательным металлом. Последний в паре с защищенным металлом выступает в роли анода. Его электрохимическое растворение обеспечивает протекание катодного тока через защищаемый металл. Сам же анод (обычно это магний, цинк, алюминий и их сплавы) постепенно полностью разрушается. Этот вид защиты используют для сравнительно небольших

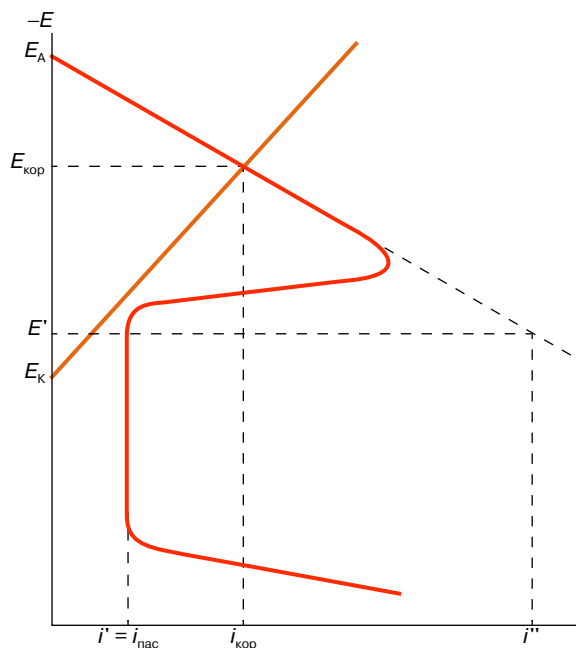
конструкций или дополнительно покрытых изоляцией металлообъектов (например, трубопроводы) с низким потреблением тока. Указанная защита эффективна. С помощью одного магниевого анода защищают до 8 км трубопровода с покрытием, без него — всего 30 м. Протекторная защита широко распространена, например в США на производство протекторов ежегодно расходуется около 11,5 млн кг алюминия.

### Анодная защита

Сдвиг потенциала коррозионной системы в положительную сторону до значения  $E''_{кор}$ , так же как и в случае наложения катодного тока, приводит к снижению скорости коррозии до величины  $i''_{кор}$  (см. рис. 1). Это потребует наложения внешнего анодного тока  $i''_{вн}$ , часть которого  $i''_к$  пойдет на подавление катодной реакции до величины  $i''$ , а другая часть  $i''_А$  — на ускорение реакции ионизации металла при  $E''_{кор}$ . Скорость растворения металла при этом потенциале равна  $i''_{кор}$ . Из рис. 1 видно, что хотя скорость коррозии и уменьшилась, однако общая скорость растворения металла возросла на величину  $i''_А$ . По этим причинам нельзя использовать наложение анодного тока для защиты от коррозии активно растворяющихся металлов.

Однако многие металлы, прежде всего с незавершенными d-электронными слоями, при смещении потенциала от величины  $E_{кор}$  до  $E'$  переходят в пассивное состояние, которому отвечает резкое торможение реакции ионизации. Ток растворения металла снижается от величины  $i_{кор}$  до  $i_{пас}$  (рис. 3). При этом ток растворения металла падает в десятки раз. Плотность внешнего анодного тока, который необходим для перевода металла в пассивное состояние, обычно довольно велика. Когда же металл перешел в пассивное состояние, его поддержание требует дальнейшего наложения внешнего тока, незначительного по величине, что делает анодную защиту высокоэффективным методом борьбы с коррозией металлов. Например, для начала пассивации нержавеющей стали в 66%-ном растворе  $H_2SO_4$  при комнатной температуре ( $\approx 24^\circ$ ) необходим анодный ток плотностью  $\approx 6 \text{ А/м}^2$ , а для дальнейшего поддержания пассивного состояния — всего  $10^{-3} \text{ А/м}^2$ . Токи анодной защиты обычно много меньше, чем соответствующие токи катодной защиты.

Необходимо подчеркнуть, что анодная защита применима для борьбы с коррозией только легко пассивирующихся металлов при анодной поляризации (Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, Zr) и неприменима для таких металлов, как Zn, Cu, Cd, Ag. Очень важно, чтобы в растворе не было веществ-депассиваторов в количествах, способных вывести металл из пассивного состояния, например ионов  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ . Вывод металла из пассивного состояния и дальнейшее его растворение при ранее заданном потенциале анодной защиты  $E'$  приведут к резкому возрастанию скорости

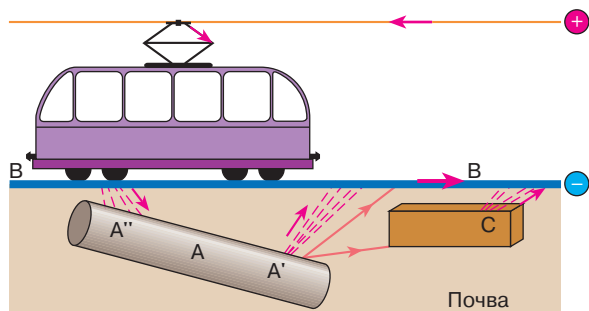


**Рис. 3.** Коррозионная диаграмма пассивирующегося металла при его растворении со скоростью:  $i$  — при потенциале  $E_{кор}$  без наложения анодного тока и депассиватора,  $i'$  и  $i''$  — при потенциале  $E'$  в условиях наложения анодного тока соответственно при отсутствии и в присутствии депассиватора

ионизации металла до величины  $i''$  и к быстрому выходу из строя анодно-поляризованного оборудования (см. рис. 3).

### Электродренаж

К электрохимическим методам борьбы с коррозией можно отнести и защиту от разрушения конструкций блуждающими токами — электродренаж. Блуждающие токи возникают вследствие утечки из электрических цепей части тока в почву или водные растворы, где они попадают на металлические конструкции. В местах выхода тока из этих конструкций вновь в почву или воду возникает анодное растворение металла или, как принято обычно говорить, коррозия под действием блуждающих токов. Такие зоны разрушения металлов под действием блуждающих токов особенно часто наблюдаются в районах наземного электрического транспорта (трамвайные линии, железнодорожный транспорт на электрической тяге) (рис. 4). Одним из способов устранения такой коррозии является соединение металлическим проводником участка  $A'$  конструкции  $A$ , с которого стекает блуждающий ток, с рельсом  $B$  (рис. 4). При большом расстоянии между  $A'$  и  $B$ , когда электродренаж, описанный выше, трудно реализовать, то рядом с  $A$  закапывают дополнительный чугунный анод  $C$ , который соединяют с  $A'$  металлическим



**Рис. 4.** Схема возникновения блуждающих токов и защиты от их коррозионного действия. Пунктирными линиями обозначено направление протекания блуждающих токов в условиях наземного электротранспорта. А – подземная труба, В – рельс, С – вспомогательный анод, А' – зона разрушения металлов под действием блуждающих токов. Электродренаж на основе соединения проводниками I рода участков А'В или А'С (сплошные линии)

проводником. В этом случае под действием блуждающего тока растворяется именно анод С, и коррозия основной конструкции в зоне А' будет полностью прекращена. Блуждающие токи растворяют металл на анодных участках в соответствии с законом Фарадея. Эти токи могут достигать несколько ампер, что должно приводить к большим коррозионным разрушениям. Например, прохождение анодного тока в течение одного года силой в 1 А вызовет растворение железа – 9,1 кг, цинка – 10,7, свинца – 33,4 кг.

При осуществлении электродренажа важно правильно определить анодные зоны А', при ошибочном соединении вместо них катодных зон А'' металлическим проводником с В коррозия подземного сооружения резко возрастет на участке А'.

## ПРИНЦИП ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ

Другим важнейшим, широко практикуемым методом защиты от коррозии является введение в агрессивную среду специально подобранных соединений – ингибиторов. Ингибиторы коррозии – это органические и неорганические вещества, присутствие которых в небольших количествах резко снижает скорость растворения металла и уменьшает его возможные вредные последствия. Метод ингибирования, как правило, отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима, обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования.

Защита от коррозии с помощью ингибиторов нашла широкое применение во многих отраслях современного промышленного производства и сельского хозяйства: при транспортировании газа и нефти по трубопроводам, для сохранения металлоизделия в межоперационный период, для защиты

от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в водно-солевых, кислотных, щелочных, водно-органических и органических средах, в пресной, морской воде, при коррозии в атмосферных условиях и почве.

Введение ингибиторов в агрессивную среду вызывает изменение поверхности корродирующего металла, а также влияет на кинетику частных электродных реакций, определяющих процесс его саморастворения. Механизм ингибирующего действия определяется несколькими факторами: природой металла, строением ингибитора, составом агрессивной среды, условиями протекания коррозии (температура и гидродинамическое состояние среды). По механизму действия ингибиторы делятся на адсорбционные и пассивационные.

## Адсорбционные ингибиторы

Частицы адсорбционных ингибиторов (в зависимости от строения ингибитора и состава среды они могут быть в виде катионов, анионов и нейтральных молекул), электростатически или химически взаимодействуя с поверхностью металла (соответственно физическая адсорбция и хемосорбция), закрепляются на ней, что приводит к торможению коррозионного процесса. Для оценки эффективности ингибиторов используют величины коэффициента торможения коррозии  $\gamma$  или степень защиты  $Z$ , определяемые по формулам  $\gamma = i/i'$  и  $Z = (i - i')/i = 1 - 1/\gamma$ , где  $i$  и  $i'$  – скорости коррозии при отсутствии и в присутствии ингибитора. Частицы адсорбционных ингибиторов находятся на поверхности корродирующего металла в двух формах: в виде хаотично распределенных на ней молекул или ионов и в виде отдельных скоплений – кластеров. Согласно современной теории защитного действия адсорбционных ингибиторов, величина коэффициента торможения  $\gamma$  определяется четырьмя участниками:

$$\gamma = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4,$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – кинетические коэффициенты торможения коррозии за счет влияния адсорбированных частиц ингибитора на токи обмена реакций соответственно разряда – ионизации металла и деполаризатора (обычно  $H_3O^+$ ) [1],  $\gamma_3$  – коэффициент торможения за счет сокращения активной поверхности металла на долю  $\theta$ ,  $\gamma_4$  – коэффициент торможения, вызванный изменением строения границы металл – раствор при введении ингибитора.

При высоких степенях заполнения молекулами ингибитора, согласно теоретическим расчетам, определяющими величину  $\gamma$  являются коэффициенты  $\gamma_3$  и  $\gamma_4$  и приведенное выше уравнение принимает вид [1]:

$$\gamma = \gamma_3 \gamma_4 = (1 - \theta)^{-1} \cdot 10^{k \cdot \Delta\psi},$$

где  $\Delta\psi$  – изменение потенциала в месте протекания коррозии при введении ингибитора,  $k \approx 3-11$ .

Ингибитор может тормозить катодную реакцию деполяризации (катодные ингибиторы), анодную (анодные ингибиторы) или обе частные реакции (катодно-анодные ингибиторы). При этом наряду с уменьшением скорости коррозии происходит смещение стационарного потенциала соответственно в сторону отрицательных или положительных значений, что легко показать на коррозионной диаграмме Эванса. В присутствии катодно-анодного ингибитора потенциал практически не изменяется (рис. 5, а-г).

Как правило, в качестве эффективных адсорбционных ингибиторов выступают соединения, имеющие в своем составе гетероатомы N, P, S, O, Si, через которые и осуществляется связь молекул ингибитора с поверхностью металла. К настоящему времени известны десятки индивидуальных веществ и смесей на их основе как эффективные замедлители коррозии. Они выявлены эмпирическим путем на основе прямых коррозионных испытаний. За последние десятилетия достигнуты значительные успехи в развитии научно обоснованного подбора адсорбционных ингибиторов и понимании механизма их защитного действия. Предложенные теории основываются, в частности, на учете природы металла (переходные или непереходные), заряда металла по отношению к раствору и заряда частиц ингибитора, энергии возбуждения электронов металла и молекул ингибитора, принадлежности металла и ингибитора к классу жестких или мягких кислот и оснований. Эти подходы позволили с достаточной уверенностью утверждать, что наиболее эффективны адсорбционные ингибиторы кислотной коррозии в условиях разного знака заряда металла и частицы ингибитора, при наличии легко возбуждаемых высокоподвижных электронов ингибитора, в сочетаниях металл – мягкая кислота с ингибитором – мягким основанием или металл – жесткая кислота с ингибитором – жестким основанием.

Ингибиторы коррозии могут эффективно тормозить процесс наводороживания металлов при кислотной коррозии, предотвращая ухудшение их механических свойств. Более того, известны случаи, когда прочность металла даже повышается при травлении, а содержание водорода снижается по сравнению с нетравленным металлом, что позволяет продлить службу изделий и уменьшить их толщину. Введение ингибиторов в горюче-смазочные материалы не только снижает их коррозионную агрессивность, но и уменьшает изнашивание при трении и вибрации. Высокие разносторонние защитные свойства ингибиторов обеспечили их широкое промышленное производство. Объем мирового производства и потребления ингибиторов коррозии, присадок к смазочным маслам составляет 4,4 млн т/год с тенденцией к росту до 5,5–6,0 млн т/год. Из этого объема: на ингибирование нефти, газа, пластовых вод и прочих сред в нефтегазодобывающей промышленности – 20–25%, на подготовку и переработку нефти – 2–5, на ингибирование нефтепродуктов и производство средств защиты на нефтяной основе – 65–75, на прочие нужды (ингибирование кислот, охлаждающих сред и пр.) – 3–5%.

Широкое распространение нашли летучие ингибиторы – вещества с невысоким давлением паров, адсорбция которых на поверхности металла надежно защищает его от коррозии (например, нитрит дициклогексиламмония, бензотриазол, карбонат этаноламина и др.). Указанными ингибиторами пропитывают бумагу или помещают их в герметизированную тару, в которые упаковывают металлоизделия. Достоинством летучих ингибиторов по сравнению с защитными смазками является простота применения, а также возможность быстрого использования защищенных изделий без операции удаления смазки.

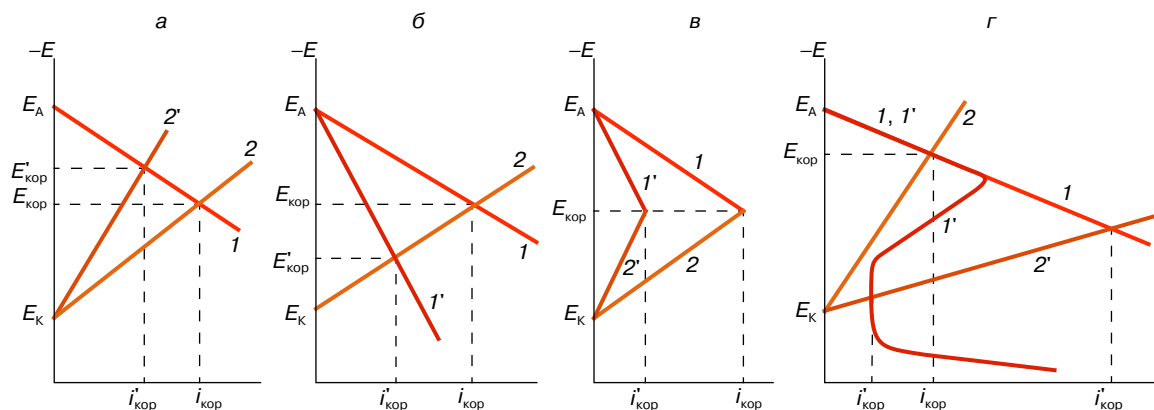


Рис. 5. Коррозионные диаграммы, поясняющие защитное действие адсорбционных катодных (а), анодных (б), катодно-анодных (в) и пассивационных (г) ингибиторов: 1, 1' – кривые ионизации металла и 2, 2' – восстановления деполяризатора для сред при отсутствии (1, 2) и в присутствии (1', 2') ингибитора

### Пассивационные ингибиторы

Вторую большую группу ингибиторов составляют пассиваторы. Эти ингибиторы вызывают формирование на поверхности металла защитной пленки и способствуют переходу металла в пассивное состояние. При этом имеет место сдвиг потенциала металла в положительную сторону. Наиболее широко ингибиторы-пассиваторы применяются для борьбы с коррозией в нейтральных или близких к ним средах, где коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Механизм действия пассиваторов различен и в значительной степени определяется их химическим составом и строением. Различают несколько видов пассивирующих ингибиторов, например неорганические вещества с окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы). Последние способны создавать защитные оксидные пленки на поверхности корродирующего металла. В этом случае, как правило, наблюдается смещение потенциала в сторону положительных значений до величины, отвечающей выделению кислорода из молекул воды или ионов гидроксила. При этом на металле хемосорбируются образующиеся атомы кислорода, которые блокируют наиболее активные центры поверхности металла и создают добавочный скачок потенциала, замедляющий растворение металла. Возникающий хемосорбционный слой близок по составу к поверхностному оксиду. В качестве пассиваторов такого рода выступают только такие ионы, которые могут легко восстанавливаться. Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  — трудновосстанавливаемые и потому пассиваторами не являются.

Для поддержания пассивного состояния дальнейшее восстановление пассиватора идет с очень низкой скоростью. Такие пассиваторы характеризуются критическими концентрациями. Наилучший эффект защиты достигается при превышении в растворе концентрации пассиватора выше ее критической величины. При значениях концентрации ниже этого значения пассиваторы выступают в качестве катодных деполяризаторов и резко увеличивают скорость коррозии металла в активном состоянии (рис. 5, з). Присутствие в растворе ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , повышение температуры и кислотности увеличивают значение критической концентрации пассиватора.

Большую группу составляют пассиваторы, образующие с ионами корродирующего металла труднорастворимые соединения. Формирующийся в этом случае осадок соли, если он достаточно плотен и хорошо сцеплен с поверхностью металла, защищает ее от контакта с агрессивной средой. При коррозии железа такими эффективными ингибиторами являются полифосфаты, силикаты, карбонаты щелочных металлов.

По такому же механизму за счет подщелачивания среды у поверхности корродирующего металла действуют вещества, образующие труднораствори-

мые оксиды или гидроксиды. Для этих целей используют различные легкорастворимые соединения, дающие ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

Отдельную группу составляют органические соединения, которые не являются окислителями, но способствуют адсорбции растворенного кислорода, что приводит к пассивации. К числу их для нейтральных сред относятся бензоат натрия, натриевая соль коричневой кислоты. В деаэрированной воде ингибирующее действие бензоата на коррозию железа не наблюдается.

В числе важнейших требований, предъявляемых к ингибиторам, должны быть их соответствие санитарно-гигиеническим нормам, а также пожаро- и взрывобезопасность.

Современная наука о коррозии металлов и борьбе с ней достигла серьезных успехов, которые кратко описаны выше. В настоящее время в производство вводятся новые, непрерывно нарастающие объемы металлоизделий и соответственно растут ежегодные убытки, исчисляемые миллионами тонн прокорродированного металла и сотнями миллиардов рублей, затраченных на борьбу с коррозией. Перечисленные факты делают дальнейшие исследования в этой области науки крайне актуальными и важными.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника, 1981. 183 с.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 350 с.
3. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. гос. ун-та, 1978. 184 с.
4. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия, 1989. 456 с.
5. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.
6. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защита металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 591 с.

\* \* \*

Валентин Петрович Григорьев, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой электрохимии Ростовского государственного университета, действительный член Российской академии естественных наук. Область научных интересов – коррозия и защита металлов, кинетика электродных процессов и влияние на нее поверхностно-активных веществ. Автор 350 научных работ, 150 изобретений и двух монографий.