

Б207
М 181



Для техникумов

А. И. МАЛАХОВ
К. М. ТЮТИНА
Т. Е. ЦУПАК

Коррозия и основы гальваностегии



для техникумов

А. И. МАЛАХОВ
К. М. ТЮТИНА
Т. Е. ЦУПАК

Коррозия и основы гальваностегии

*Издание 2-е, переработанное
и дополненное*

*Допущено Министерством
химической промышленности
в качестве учебника для
учащихся техникумов
химических специальностей*

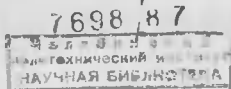


МОСКВА
« ХИМИЯ »

1987

М 18
6П4.52
УДК [620.193 + 621.357.7] (075.8)

Рецензент: преподаватель Волгоградского химико-технологического техникума В. И. Захарова



УДК [620.193 + 621.357.7] (075.8)

Малахов А. И., Тютин К. М., Цупак Т. Е.

Коррозия и основы гальваностегии: Учебник для техникумов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1987, 208 с.

Книга является вторым изданием учебника для техникумов, переработанным и дополненным (первое вышло в 1977 г.). Состоит из двух частей. В первой части рассмотрены теория и основные виды коррозии, коррозии важнейших металлов и сплавов, а также оборудования электрохимических цехов, методы коррозионных испытаний и защиты от коррозии, коррозионно-стойкие металлы и неметаллические материалы. Вторая часть книги посвящена гальваностегии — приведена классификация покрытий, изложены основы электроссаждения металлов, описаны условия и закономерности нанесения покрытий из цветных металлов и контроль качества покрытий. Приведены также сведения об оборудовании гальванических цехов, очистке сточных вод и технике безопасности.

Предназначена для учащихся химико-технологических техникумов. Может быть использована преподавателями средних школ в качестве вспомогательного материала к теме «Коррозия и защита от нее».

Табл. 13. Ил. 47. Библиогр. список: 9 назв.

М 1805000000—020 20—87
650(01)—87

© Издательство «Химия», 1987 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
1. Коррозия металлов и сплавов	8
1.1. Классификация коррозионных процессов	8
1.2. Электрохимическая коррозия металлов	12
1.2.1. Термодинамика электрохимической коррозии	14
1.2.2. Условия возникновения коррозионного процесса	16
1.2.3. Кинетика электрохимической коррозии. Катодная и анодная поляризация	18
1.2.4. Пассивное состояние металлов и сплавов	22
1.3. Химическая коррозия металлов и сплавов	26
1.3.1. Коррозия металлов и сплавов в растворах неэлектролитов	26
1.3.2. Газовая коррозия	28
Законы роста пленок на поверхности металлов	29
Влияние температуры и состава среды на скорость газовой коррозии	31
1.4. Основные виды коррозии и коррозионных разрушений	35
1.4.1. Атмосферная коррозия	35
1.4.2. Подземная коррозия	37
1.4.3. Морская коррозия	38
1.4.4. Биологическая коррозия	39
1.4.5. Питтинговая коррозия	39
1.4.6. Межкристаллитная коррозия	40
1.4.7. Контактная коррозия	41
1.5. Методы коррозионных испытаний	42
1.6. Коррозионно-стойкие металлы и сплавы и области их применения	50
1.6.1. Сплавы на основе железа	50
Железоуглеродистые сплавы	50
Легированные сплавы и чугуны	53
Легированные стали	55
1.6.2. Алюминий и его сплавы	58
1.6.3. Медь и ее сплавы	60
1.6.4. Никель и его сплавы	63
1.6.5. Титан и его сплавы	65
1.6.6. Молибден	66

1.6.7. Цирконий	67	2.1. Основы электрокристаллизации металлов и сплавов	114
1.6.8. Свинец	68	2.1.3. Влияние различных факторов на структуру металлических покрытий	117
1.6.9. Цинк	68	2.1.4. Распределение тока и металла на поверхности катода	124
1.6.10. Кадмий	69	2.2. Подготовка поверхности металлических изделий перед нанесением гальванических покрытий	129
1.6.11. Олово	69	2.3. Электрохимические и химические покрытия металлами	143
1.7. Коррозионно-стойкие неметаллические материалы и области их применения	71	2.3.1. Технологические схемы покрытий металлами	143
1.7.1. Полимерные материалы	71	2.3.2. Цинкование и кадмирование	145
Пластические массы (пластмассы)	72	Электролиты для цинкования и кадмирования	146
Простые пластмассы	73	Осветление и хромирование цинковых и кадмиевых покрытий	151
Сложные пластмассы	75	2.3.3. Оловянирование и свинцевание	152
Каучуки и резина	77	Электролиты для оловянирования	153
1.7.2. Графитовые материалы	78	Электролиты для свинцевания	158
1.7.3. Силикатные материалы	79	2.3.4. Меднение, никелирование и хромирование	159
Природные силикатные материалы	80	Электролиты для меднения	162
Искусственные плавяные силикатные материалы	80	Электролиты для никелирования	168
Керамические материалы	81	Химическое никелирование	172
Химически стойкие вяжущие материалы	82	Электролиты для хромирования	174
1.8. Защита металлов и сплавов от коррозии	84	2.3.5. Фосфатирование, анодное и химическое оксидирование	177
1.8.1. Снижение агрессивности коррозионной среды	84	Фосфатирование	178
1.8.2. Защитные покрытия	87	Оксидирование стали	180
Металлические покрытия	88	Оксидирование алюминия и его сплавов	181
Горячий метод	88	2.3.6. Контроль качества гальванических покрытий	184
Плакирование	89	2.4. Оборудование цехов гальванопокрытий и техника безопасности	189
Металлизация распылением	89	2.4.1. Основное и вспомогательное оборудование	189
Диффузионная металлизация	90	2.4.2. Обезвреживание сточных вод цехов гальванопокрытий	195
Неметаллические покрытия	92	2.4.3. Охрана труда в гальванических цехах	199
Лакокрасочные защитные покрытия	92	Рекомендуемый библиографический список	203
Покрытия полимерами	94	Предметный указатель	204
Гуммирование	95		
Покрытия смазками и пастами	96		
1.8.3. Электрохимическая защита	97		
1.9. Коррозия оборудования электрохимических цехов производства неорганических веществ и источников тока	99		
1.9.1. Коррозия и методы защиты оборудования в производстве хлора и щелочи	99		
1.9.2. Коррозия аппаратуры в производстве гипохлоритов и хлоратов	105		
1.9.3. Коррозия в производстве химических источников тока	107		
2. Гальваностегия	111		
2.1. Основы гальваностегии	111		
2.1.1. Классификация покрытий и общие требования к ним	111		

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие народного хозяйства в значительной степени определяется производством металлов и сплавов, которые являются основными конструкционными материалами для создания различного оборудования, машин, приборов, строительных конструкций и т. д. Уровень производства металлов характеризует иду-стриальный потенциал каждой страны. В СССР производство металлов постоянно возрастает. Так, если в 1940 г. годовое производство стали составило 18,3 млн. т, то в 1982 г. оно возросло до 147 млн. т. Ежегодно увеличивается производство цветных металлов — алюминия, меди, никеля, титана и других. Это огромное народное богатство на всех стадиях производства и эксплуатации должно расходоваться экономно и бережно.

В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года», принятых XXVII съездом КПСС, указано на необходимость «обеспечить глубокие качественные изменения в металлургии и других отраслях, производящих конструкционные материалы. Ускоренно развивать производство экономических видов металлопродукции, ...повысить прочностные и антикоррозионные характеристики конструкционных материалов». Поставлена задача обеспечить экономии проката черных металлов в количестве 12—14 млн. т, в том числе и за счет мероприятий по борьбе с коррозией.

Установлено, что за год в результате коррозии примерно 20 % изделий из металлов приходит в негодность и направляются на переплавку. Таким образом, значительная часть производственных мощностей металлургии должна работать на восполнение потерь металла от коррозионного разрушения.

Экономические потери от коррозии металлов в промышленно развитых странах достигли в настоящее время размеров, сравнимых или даже превосходящих вложения государств в развитие крупных отраслей промышленности.

Разрушение материалов и оборудования из металлов и сплавов можно резко снизить, применяя различные методы защиты от коррозии, а именно защит-

ные металлические и неметаллические (полимерные, лакокрасочные, резиновые) покрытия, ингибиторы, анодную и катодную защиту. Среди множества методов защиты самым распространенным является нанесение покрытий, в том числе гальванических покрытий. В настоящее время невозможно назвать отрасль промышленности, которая не нуждается в применении электрохимических покрытий для улучшения физико-химических свойств поверхности изделий.

Другим способом снижения потерь металлов и сплавов от коррозии является применение новых металлических (титан, молибден, тантал и др.) и неметаллических материалов, стойких к воздействию агрессивных среды, высоких температур и давления.

Все известные в настоящее время средства и методы защиты входят в комплекс стандартов «Единая система защиты от коррозии и старения» (ЕСЗКС). Основные принципы построения системы, ее цели и задачи изложены в ГОСТе 9.101—78.

Настоящий учебник, посвященный коррозии и методам гальваностегии, написан преподавателями Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева в соответствии с программой, утвержденной Учебно-методическим управлением по среднему специальному образованию Минвуза СССР.

Первое издание учебника вышло в свет в 1977 г. В том же году безвременно ушел из жизни профессор А. И. Малахов. Для работы над вторым изданием в состав авторов была введена доцент Т. Е. Цупак.

Разделы 1.3, 1.6 и 1.7, написанные А. И. Малаховым, оставлены без существенных изменений, так как материал, изложенный в них, к настоящему времени не устарел. Остальные разделы «Коррозии металлов и сплавов» переработаны и дополнены Т. Е. Цупак в соответствии с современными представлениями. Раздел 2 «Гальваностегия», а также разд. 1.9 написаны проф. К. М. Тютиной.

Авторы выражают глубокую признательность рецензенту рукописи В. И. Захаровой за ценные советы и с благодарностью примут замечания и пожелания читателей.

К. М. Тютина
Т. Е. Цупак

1. Коррозия металлов и сплавов

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Машины и аппараты, трубы, приборы и другие изделия, применяемые в различных отраслях народного хозяйства, изготавлиют из металлов и металлических сплавов, которые под воздействием внешней среды могут разрушаться, т. е. подвергаться коррозии (от латинского слова *corrodere* — разъедать). Среда, в которой происходит разрушение металла или сплава, называется *коррозионной*, а образующиеся в результате коррозии химические соединения — *продуктами коррозии*.

Металлы и сплавы могут разрушаться под действием химического (*химическая коррозия*), электрохимического (*электрохимическая коррозия*) и механического (*эрозия*) воздействий внешней среды. При этом процессы коррозии и эрозии (истирание и т. п.) при эксплуатации аппаратуры могут протекать одновременно, например, при работе насосов, мешалок, винтов и т. д.

Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды называют *коррозионной стойкостью*.

Коррозия металла или сплава происходит, как правило, на границе раздела фаз, т. е. на границе соприкосновения твердого вещества с газом или жидкостью.

Причиной коррозии является *термодинамическая неустойчивость* металла в окружающей среде. Подавляющее большинство металлических элементов в земной коре находится в окисленном состоянии — в виде оксидов, сульфидов и других соединений. Металлургическая промышленность осуществляет восстановление металлов из их природных соединений. Металл в виде изделия при его эксплуатации в природных условиях, в химической промышленности и в других отраслях взаимодействует с компонентами окружающей среды, например с кислородом воздуха, по реакции



Для определения направления реакции нужно знать изменение ΔG энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) в системе:

$$\Delta G = G_2 - G_1,$$

где G_1 и G_2 — энергия Гиббса исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

Самопроизвольно протекают те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса, т. е. для которых $G_1 > G_2$, или $\Delta G < 0$. Для рассмотренной выше реакции окисления у всех металлов (кроме золота) при стандартных условиях $\Delta G^\circ < 0$. Следовательно, металлы самопроизвольно переходят в окисленное состояние при взаимодействии с окислительным компонентом окружающей среды. Чтобы продлить срок службы металлических изделий, необходимо осуществлять специальные мероприятия по защите металлов от коррозии.

Коррозионные процессы классифицируют по механизму взаимодействия металла со средой; по виду коррозионной среды; по виду коррозионных разрушений; по объему разрушенного металла; по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

По механизму взаимодействия металла со средой различают *химическую* и *электрохимическую коррозию*. Коррозию, протекающую под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов, относят к *биологической коррозии*, а протекающую под действием радиоактивного излучения — к *радиационной*.

По виду коррозионной среды, участвующей в коррозионном разрушении металла или сплава, различают коррозию в жидкостях — неэлектролитах, коррозию в растворах и расплавах электролитов, газовую, атмосферную, подземную (почвенную) коррозию, коррозию блуждающим током и др.

По характеру изменения поверхности металла или сплава либо по степени изменения их физико-механических свойств в процессе коррозии независимо от свойств среды различают несколько видов коррозионных разрушений (рис. 1).

Если коррозия охватывает всю поверхность металла, то она называется *сплошной* (рис. 1, а, б). Такой



Рис. 1. Виды коррозии:

а — сплошная равномерная; б — сплошная неравномерная; в — структурно-избирательная; г — пятнами; д — язвами; е — точками (питтинговая); ж — подповерхностная; з — межкристаллитная

вид коррозии металлов наблюдается под действием кислот, щелочей, атмосферы. Сплошная коррозия может быть равномерной (рис. 1, а), т. е. разрушение металла происходит с одинаковой скоростью по всей поверхности, и неравномерной (рис. 1, б), когда скорость коррозии на отдельных участках поверхности неодинакова. Примером равномерной коррозии может служить коррозия при взаимодействии меди с азотной, железа — с соляной, цинка — с серной кислотами, алюминия — с растворами щелочей. Аналогично корродируют железные трубы на открытом воздухе.

Сплавы некоторых металлов подвержены *избирательной* коррозии, когда один из компонентов (или одна из структур) сплава разрушается, а остальные практически остаются без изменений. При соприкосновении латуни с серной кислотой происходит *компонентно-избирательная* коррозия — коррозия цинка, а сплав обогащается медью. Такое разрушение легко заметить, так как происходит покраснение поверхности изделия вследствие увеличения концентрации меди в прокорродировавшей области. При *структурно-избирательной* коррозии (рис. 1, в) происходит преимущественное разрушение какой-либо структуры сплава, например, при соприкосновении стали с кислотами разрушается ферритовая структура, а карбид железа остается без изменений. Этому виду коррозии особенно подвержен чугун.

При *местной (локальной)* коррозии на поверхности металла обнаруживаются поражения в виде отдельных пятен — поражений, не сильно углубленных в толщу металла (рис. 1, г); язв — поражений, силь-

но углубленных в толщу металла (рис. 1, д); точек (питтингов), иногда еле заметных глазу, но глубоко проникающих в металл (рис. 1, е). Коррозия в виде язв и точек очень опасна для таких конструкций, где важно поддерживать условия герметичности и непроницаемости (емкости, аппараты, трубопроводы, применяемые в химической промышленности).

Подповерхностная коррозия начинается с поверхности металла при разрушении на отдельных участках его защитного покрытия (пленки оксида и др.). В этом случае разрушение идет преимущественно под покрытием, и продукты коррозии сосредоточиваются внутри металла. Подповерхностная коррозия часто вызывает вспучивание и расслоение металла (рис. 1, ж). Определить ее возможно только под микроскопом.

Межкристаллитная коррозия — разрушение металла по границам кристаллитов (зерен) с потерей его механической прочности; внешний вид металла при этом не меняется, но он легко разрушается на отдельные кристаллиты под механическим воздействием (рис. 1, з). Объясняется это образованием между зернами металла или сплава рыхлых малопрочных продуктов коррозии. Этому виду коррозии подвержены хромистые и хромоникелевые стали, никелевые и алюминийевые сплавы.

Щелевая коррозия — разрушение металла под прокладками, в зазорах, резьбовых креплениях, в клепаных соединениях и т. п. Она чаще развивается на участке конструкции, находящейся в зазоре (щели) (рис. 2).

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

Коррозия под напряжением — это коррозия при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянных или временных напряжений. Если это растяги-

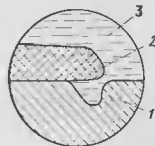


Рис. 2. Щелевая коррозия:

1 — металл; 2 — диэлектрик; 3 — кислота

вающие напряжения, возможно коррозионное разрушение, когда разрушение происходит не только по границам кристаллитов, а разделяется на части и сам кристаллит металла. Это очень опасный вид коррозии, особенно для конструкций, несущих механические нагрузки (мосты, осп, тросы, ресоры, автоклавы, паровые котлы, двигатели внутреннего сгорания, водяные и паровые турбины и др.). Одновременное воздействие циклических растягивающих напряжений и коррозионной среды вызывает *коррозионную усталость* — происходит понижение предела усталости металла. Этому виду коррозии подвержены валы гребных винтов, ресоры автомобилей, канаты, охлаждаемые валки прокатных станов и др.

Коррозия при трении — разрушение металла при совместном действии коррозионной среды и трения. При перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды происходит коррозия истиранием, или *фреттинг-коррозия*. Устранить коррозию при трении возможно правильным выбором коррозионно-стойкого и стойкого к истиранию конструкционного материала, снижением коэффициента трения, применением покрытий и т. д.

Кавитационная коррозия — разрушение поверхности металла или сплава, вызываемое одновременным коррозионным и механическим воздействием агрессивной среды, например, коррозия лопастей гребных винтов.

Контрольные вопросы

1. Что такое коррозия металлов? Причины ее возникновения.
2. По каким признакам классифицируют коррозионные процессы?
3. Каковы условия возникновения сплошной и локальной коррозии?
4. Назовите разновидности локальной коррозии.
5. Какие виды коррозии возникают при одновременном действии коррозионной среды и механических нагрузок на металл?

1.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрохимическая коррозия — разрушение металлических материалов в результате электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой (электро-

литом). Электрохимическая коррозия может протекать в атмосфере, если на поверхности металла конденсируется влага (*атмосферная коррозия*), а также в растворах или расплавах электролитов.

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



и катодная (восстановление окислителя Ox).

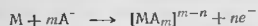


где Red — восстановленная форма реагирующего вещества.

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



или образовывать комплексные соединения



без участия валентных электронов металла.

К коррозии металла (растворению металла) приводит протекание собственно анодной реакции. Если поверхность металла и коррозионная среда однородны, реакции (1.1) и (1.2) протекают с одинаковой скоростью в любой точке поверхности металла, и металл растворяется равномерно (*общая коррозия*). Поверхность реальных металлов и сплавов обычно неоднородна, различной по составу может быть и коррозионная среда. Это приводит к тому, что анодная реакция ионизации атомов металла сосредоточивается на отдельных небольших участках поверхности металла, а на остальной поверхности протекает катодная реакция, т. е. имеет место *локальная коррозия*.

1.2.1. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Причиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в коррозионной среде. Метрой термодинамической неустойчивости служат изменение энергии Гиббса, наблюдаемое при взаимодействии металла с электролитом:

$$\Delta G = -nF \Delta E^p,$$

где n — число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; F — число Фарадея, равное 96 485 Кл/экв; $\Delta E^p = (E_k^p - E_a^p)$ — разность равновесных потенциалов катодной E_k^p и анодной E_a^p реакций.

Термодинамически коррозионный процесс возможен лишь при $\Delta G < 0$, поэтому $E^p > 0$, следовательно, $E_k^p > E_a^p$. Это означает, что электрохимическая коррозия металла будет происходить, если в растворе присутствует окислитель, равновесный потенциал которого положительнее равновесного потенциала металла.

Равновесный (обратимый) потенциал (E^p) рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E^p = E^\circ + 2,3 (RT/nF) \lg (a_{Ox}/a_{Red}),$$

где E° — стандартный потенциал электрохимической системы (приводится в справочных таблицах); $R = 8,31$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная; T — абсолютная температура, К; a_{Ox} — активность окисленной формы вещества; a_{Red} — активность восстановленной формы вещества.

Равновесный потенциал анодной реакции равен

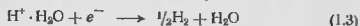
$$E_a^p = E_M^p = E_M^\circ + 2,3 (RT/nF) \lg a_{M^{n+}},$$

где $a_{M^{n+}}$ — активность ионов металла в растворе; $a_{Red} = a_M = 1$ для индивидуального металла.

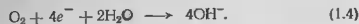
Для расчета равновесного потенциала катодной реакции E_k^p нужно знать, какой компонент коррозионной среды будет окислителем.

В водных растворах окислителями, как правило, являются ионы водорода и растворенный кислород. В этом случае основные катодные реакции следующие:

восстановление (разряд) ионов водорода



и восстановление (ионизация) растворенного кислорода



Равновесный потенциал реакции (1.3) рассчитывают по уравнению

$$E_{H^+/H_2}^p = E_{H^+/H_2}^\circ + 2,3 (RT/nF) \lg (a_{H^+}/P_{H_2}^{1/2}),$$

где E_{H^+/H_2}° — стандартный потенциал водородного электрода при всех температурах принятый равным нулю; $n = 1$; a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе; P_{H_2} — парциальное давление водорода.

Когда $P_{H_2} = 1$ атм и с учетом того, что $-\lg a_{H^+} = -pH$, для температуры 25°C получим:

$$E_{H^+/H_2}^p = -0,059 pH. \quad (1.5)$$

Равновесный потенциал реакции (1.4) равен

$$E_{O_2/OH^-}^p = E_{O_2/OH^-}^\circ + 2,3 (RT/nF) \lg (P_{O_2}/a_{OH^-}^4),$$

где E_{O_2/OH^-}° — стандартный потенциал кислородного электрода, равный 0,401 В при 25°C, $n = 4$; P_{O_2} — парциальное давление кислорода; a_{OH^-} — активность ионов гидроксидов в растворе.

При $P_{O_2} = 1$ атм и с учетом того, что $a_{H^+} a_{OH^-} = K_{H_2O}$ (K_{H_2O} — ионное произведение воды, равное $1,27 \cdot 10^{-14}$ при 25°C), получим:

$$E_{O_2/OH^-}^p = 0,401 + 0,059 \lg a_{H^+} - 0,059 \lg 1,27 \cdot 10^{-14} = 1,23 - 0,059 pH. \quad (1.6)$$

Для характеристики термодинамической устойчивости электрохимических систем в водных растворах можно использовать диаграмму потенциал — pH (диаграмму электрохимической устойчивости воды). На диаграмме (рис. 3) приведены линии равновесного потенциала водородного (линия 1) и кислородного (линия 2) электродов, рассчитанные по уравнениям (1.5) и (1.6), и отмечены значения стандартных потенциалов некоторых металлов. Металлы, потенциалы которых расположены ниже линии 1, могут корродировать под действием окислителей H^+ (H_3O^+) и растворенного O_2 , так как $E_M^p < E_{H^+/H_2}^p$ и тем более

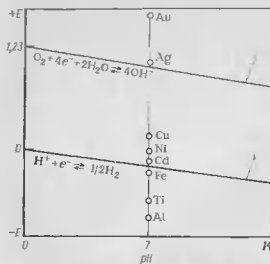


Рис. 3. Диаграмма электрохимической устойчивости воды при 25°C

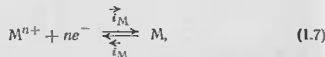
$E_M < E_{O_2/OH^-}$. Если потенциал металла находится между линиями 1 и 2, то окислителем, вызывающим коррозию металла, будет только растворенный кислород ($E_M < E_{O_2/OH^-}$).

Коррозии благородных металлов, равновесный потенциал которых находится выше линии 2, могут вызвать только сильные окислители с равновесным потенциалом более положительным, чем в реакциях (1.3) и (1.4).

Таким образом, сопоставляя равновесные потенциалы металла и предполагаемого окислителя, можно сделать вывод о вероятности коррозионного процесса.

1.2.2. УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

Уравнение Нернста позволяет рассчитать значение потенциала металла, погруженного в раствор собственных ионов. В этом случае происходит обмен ионами между металлом и раствором



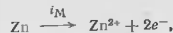
и скорость восстановления ионов металла, выраженная через плотность тока i_M^+ (ток прямой реакции, ток разряда), равна скорости растворения металла i_M^- (ток обратной реакции, ток ионизации). Скорость обмена ионами металла между металлом и раствором при равновесном потенциале называют током обмена i_0 , который равен

$$i_0 = i_M^+ = i_M^-$$

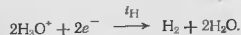
Схема установления равновесного потенциала показана на рис. 4, а. Примером электрохимических систем, в которых устанавливается равновесный потенциал, является Ag в растворе $AgNO_3$.

Таким образом, при установлении равновесного потенциала границу металл — раствор пересекает только один вид ионов — катионы металла. При этом наблюдается баланс по зарядам (1.7) и баланс по веществу, т. е. коррозия отсутствует.

В реальных условиях во взаимодействии металла и электролита участвуют не только катионы данного металла, но и другие ионы (или молекулы). Установившееся при этом значение потенциала называется *неравновесным*, или *необратимым*. В таких условиях анодная реакция обеспечивается в основном ионами металла, а катодная — другими ионами, например, ионами водорода, присутствующими в электролите. Необратимый потенциал возникает, например, при погружении цинка в раствор серной кислоты Zn/H_2SO_4 . В этом случае анодная реакция заключается в растворении цинка:



а катодная — в выделении водорода:



Значения необратимых потенциалов определяют опытным путем, так как их нельзя рассчитать по уравнению Нернста. Установившееся значение необратимого потенциала в результате равенства суммар-

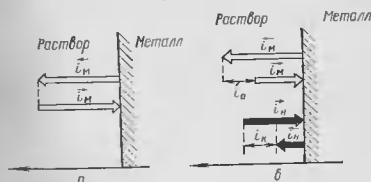


Рис. 4. Схема установления равновесного (а) и стационарного (б) потенциалов

ных скоростей (можно измерить по плотности тока i) катодных \vec{i} и анодных \overleftarrow{i} процессов

$$\vec{i}_M + \vec{i}_H = \overleftarrow{i}_M + \overleftarrow{i}_H \quad (1.8)$$

называется *стационарным потенциалом* (*потенциалом коррозии* $E_{кор}$).

При установлении стационарного потенциала (рис. 4, б) будет протекать коррозионный процесс, скорость которого выражается равенством

$$i_{кор} = \overleftarrow{i}_M - \vec{i}_M = \overleftarrow{i}_H - \vec{i}_H \quad (1.9)$$

где $\overleftarrow{i}_M - \vec{i}_M = i_a$, а $\overleftarrow{i}_H - \vec{i}_H = i_k$ и, следовательно, $i_{кор} = i_a = i_k$.

Таким образом, при потенциале коррозии соблюдается баланс электрических зарядов [уравнение (1.8)], но происходит изменение массы металла в результате электрохимического растворения (коррозии) его [уравнение (1.9)].

На значение необратимого потенциала влияют температура, перемешивание раствора и концентрация его, природа и состояние поверхности металла.

Необратимые потенциалы определяют скорости электрохимической коррозии. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем больше возможность перехода металла в ионное состояние, т. е. скорость электрохимического растворения.

Потенциал коррозии $E_{кор}$ и *ток коррозии* $i_{кор}$ являются основными характеристиками коррозионного процесса.

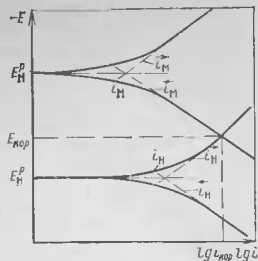
1.2.3. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ КАТОДНАЯ И АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Скорость коррозионного процесса определяется количеством растворившегося металла, которое эквивалентно количеству электричества, протекающему за определенный промежуток времени.

Электрохимическая коррозия — частный случай необратимых электрохимических процессов, поэтому для определения скорости коррозии можно исходить из закона Фарадея:

$$\Delta m = QA/(Fn) = (I\tau A)/(nF) = (iS\tau A)/(Fn) = iS\tau \Delta, \quad (1.10)$$

Рис. 5. Зависимость скоростей реакций разряда и окислания металла (\vec{i}_M и \overleftarrow{i}_M) и водорода (\vec{i}_H и \overleftarrow{i}_H), а также суммарной скорости растворения металла i_M и выделения водорода i_H от потенциала



где Δm — изменение массы металла в коррозионном процессе; Q — количество электричества, Кл; A — атомная масса металла; F — число Фарадея; n — валентность металла; I — сила тока, А; τ — время, с; i — плотность тока, А/м²; S — поверхность электрода, м²; Δ — электрохимический эквивалент металла, г/(А·с).

Скорость электрохимической коррозии можно выразить не только через плотность тока коррозии (А/м²):

$$i_{кор} = \Delta m / (\tau S),$$

но и через потерю массы металла с единицы поверхности в единицу времени, K_m в г/(м²·ч):

$$K_m = (\Delta \cdot 3600) / S.$$

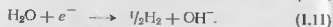
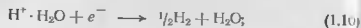
Одной из особенностей электрохимической коррозии является зависимость скорости ее от электродных потенциалов анодной (1.1) и катодной (1.2) реакций. Как видно на рис. 5, в процессе коррозии значения электродных потенциалов изменяются: потенциал анодной реакции (кривая i_M) смещается в сторону более положительных значений, а потенциал катодной реакции (кривая i_H) — в сторону более отрицательных. Кривые i_M и i_H характеризуют зависимость скоростей анодной (растворение металла) и катодной (выделение водорода) реакций коррозионного процесса от потенциала — *анодная* и *катодная поляризационные кривые*. Точка пересечения анодной и катодной кривых указывает на оси абсцисс максимальную плотность тока коррозии, а на оси ординат — потенциал коррозии.

Отклонение потенциалов электрохимических реакций при прохождении тока от равновесных значений называется *поляризацией* (катодной или анодной).

Поляризация возникает вследствие более низких скоростей протекания электродных реакций, чем скорость передвижения электронов.

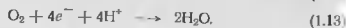
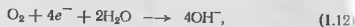
Рассмотрим особенности катодных и анодных реакций коррозии.

В процессе коррозии с выделением водорода происходит восстановление гидратированных ионов водорода в кислой среде по реакции (I.10), а в щелочной и нейтральной средах — по реакции (I.11):



Замедление процесса выделения водорода вызывает катодную поляризацию, т. е. отставание процесса связывания электронов, высвобождающихся в анодной реакции. В большинстве случаев причиной катодной поляризации является затруднение процесса разряда ионов водорода — перенапряжение водорода. Таким образом, создавая перенапряжение водорода, можно снижать интенсивность коррозионных процессов.

Во многих коррозионных процессах катодный процесс представляет восстановление растворенного в электролите кислорода с образованием иона гидроксила. В нейтральных и щелочных средах ионизация кислорода протекает по реакции (I.12), а в кислых средах — по реакции (I.13):

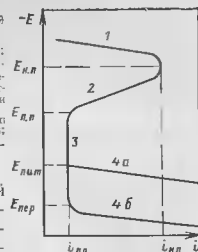


Катодная поляризация может возникать в этом случае из-за недостаточной диффузии кислорода вследствие малой растворимости его в воде или в связи с затруднением собственно катодной реакции (ионизации кислорода (перенапряжением ионизации кислорода) при условии высоких скоростей подвода кислорода, например при перемешивании электролита).

Коррозия металлов с ионизацией кислорода встречается очень часто. Она наблюдается в случаях, когда металлы находятся в контакте с атмосферой, водными растворами, почвой и другими средами, в которых имеется растворенный кислород.

Рис. 6. Потенциостатическая анодная поляризационная кривая:

1—область активного растворения металла; 2—активно-пассивное состояние металла; 3—пассивное состояние металла; 4—нарушение пассивного состояния металла; (а)—питтингобразование; б—перенапряжение; $E_{д,л}$, $E_{п,п}$ и $E_{пер}$ — потенциал и ток начала пассивации; $E_{д,л}$ и $I_{д,л}$ — потенциал и ток полной пассивации; $E_{пит}$ — потенциал питтингообразования; $E_{пер}$ — потенциал перенапряжения.



Скорость анодных реакций может уменьшаться из-за замедленности перехода металла в раствор в виде ионов (перенапряжение ионизации металла) или в результате замедленности диффузии их в глубь раствора от поверхности. Причиной анодной поляризации может быть также образование защитных пленок на металле при его взаимодействии с компонентами электролита. В этом случае растворение металла сильно уменьшается и потенциал металла сдвигается в сторону положительных значений.

Различают несколько областей потенциалов, в которых протекает анодная реакция коррозионного процесса (рис. 6). Участок I анодной поляризационной кривой отвечает активному состоянию металла.

Особенностью анодных реакций коррозионного процесса в области активного растворения является то, что они состоят из нескольких стадий, в которых принимают участие компоненты раствора.

Схематически анодную реакцию можно записать:

1) адсорбция аниона с образованием поверхностного комплекса



2) электрохимическая стадия, определяющая скорость всего процесса



причем ne^- могут отщепляться в несколько стадий, например, последовательно по одному электрону в каждой из стадий;

3) распад комплекса на простые ионы



Действительно, доказано, что скорость реакции ионизации железа в серной кислоте зависит от концентрации сульфат-иона и pH. Это означает, что в элементарных стадиях анодной реакции участвуют сульфат-ион и ион водорода.

1.2.4. ПАССИВНОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Ряд металлов — железо, хром, никель, титан, алюминий, цирконий и другие в концентрированных растворах окислителей разрушаются значительно меньше, чем в более слабых растворах — происходит *пассивация* металлов. Металл в данном случае называют *пассивным*. Таким образом, пассивное состояние характеризуется относительно высокой коррозионной стойкостью, вызванной торможением анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциала (см. рис. 6, участок 3). Снижение скорости коррозии происходит в результате образования на поверхности металла фазовых или адсорбционных слоев, тормозящих анодный процесс, оно начинается при потенциалах области активно-пассивного состояния (участок 2).

В процессе пассивации происходит резкое изменение электродного потенциала металла в положительную сторону. Например, железо в активном состоянии имеет потенциал около $-0,4$ В, а в пассивном $+1,0$ В. Такое изменение электродного потенциала указывает на торможение анодного процесса электрохимической коррозии.

Пассивность зависит от состава, структуры и состояния поверхности металла и сплава, концентрации агрессивной среды, температуры, наложения постоянного тока, движения раствора и т. д. Создать пассивное состояние возможно изменением состава сплава, внешних условий и состава агрессивной среды, соприкасающейся с металлом. Легко пассивируют металлы и сплавы окислители-пассиваторы: водные растворы HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , азированные растворы электролитов и др.

Способность к пассивации зависит от свойств металла. Так, никель легко переходит в пассивное состояние под действием некоторых органических (уксусная, лимонная, щавелевая) и минеральных (бор-

ная, ортофосфорная) кислот и в растворах ряда нейтральных солей; алюминий — в концентрированных растворах азотной и хромовой кислот; хром — в разбавленной азотной кислоте. Все указанные металлы пассивируются значительно легче, чем железо, поэтому при введении в состав железоуглеродистых сплавов легко пассивирующихся металлов (Cr, Al, Ni) получают сплавы, коррозионная стойкость которых близка к стойкости легирующего элемента, хотя его содержание в сплаве невелико. Следует отметить, что металл, находящийся в пассивном состоянии, теряет некоторые свои свойства; например, пассивированное железо не вытесняет медь из растворов ее солей. Кроме того, запассивированное в концентрированной HNO_3 железо становится устойчивым и в разбавленной азотной кислоте, в воде, в некоторых других средах и после сушки в сухом воздухе.

Пассивированный металл или сплав при изменении внешних факторов, связанных со свойствами электролита, может вновь стать активным. Процесс перехода металла из пассивного состояния в активное называют *активацией*. Вещества или процессы, вызывающие этот переход, называются *активаторами*. Активацию могут вызвать восстановители (H_2 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), некоторые ионы (H^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}), катодная поляризация, повышение температуры, нарушение целостности пассивной пленки на поверхности металла. В присутствии, например, иона хлора наступает нарушение пассивного состояния при потенциале питтингообразования $E_{\text{пит}}$ (см. рис. 6, участок 4, а) по реакции

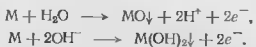


Металл корродирует с образованием точечных продуктов коррозии (питтингов).

В зависимости от свойств и концентрации пассиватора и активатора в растворе возможны периодические переходы поверхности металла из активного состояния в пассивное, и наоборот. Объясняется это тем, что вследствие конценции раствора поверхность металла соприкасается периодически с порциями жидкости, содержащими то большие количества пассиватора, то активатора.

Механизм процесса пассивации сложен и недостаточно изучен. Наиболее широко признаны две теории пассивности: *пленочная* и *адсорбционная*.

По *пленочной* теории пассивность металлов в водных растворах электролитов объясняется созданием на поверхности металла тончайших электропроводных защитных пленок — продуктов взаимодействия металла с окислителями или другими соединениями. Такие защитные пленки могут образовываться и в результате анодной поляризации, особенно в тех случаях, если в сплав введен легко пассивирующийся элемент. Анодная пассивность является результатом образования на поверхности металла нерастворимых продуктов:



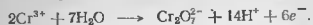
Следует подчеркнуть, что коррозионная стойкость металла в пассивном состоянии зависит от строения, толщины, пористости защитной пленки и ее устойчивости в данной среде.

Пленочная теория не объясняет большого числа явлений, наблюдаемых при пассивации.

По *адсорбционной теории* пассивность металла объясняется возникновением на его поверхности мономолекулярных слоев кислорода, который насыщает валентности всех или наиболее активных поверхностных атомов металла, т. е. образуется неактивный поверхностный слой металла. Причем при пассивности не обязательно заполнение всей поверхности металла адсорбционным слоем кислородных атомов. Это необходимо только на активных участках поверхности, например по углам и ребрам кристаллической решетки. Молекулы кислорода, вызывающие пассивацию металла, образуются из молекул воды или ионов гидроксидов, первоначально адсорбирующихся на поверхности металла.

Как указывалось выше, металл может переходить в пассивное состояние под действием окислителей или анодной поляризации. Но он сохраняет свою пассивность только при определенной концентрации окислителя или при определенном значении потенциала металла при его анодной поляризации. Так, низколегированная и высоколегированная стали

устойчивы к азотной кислоте при концентрациях от 30 до 90 %, и их пассивируют именно при этих концентрациях, но повышение концентрации HNO_3 до 94 % приводит уже к разрушению стальной. Таким образом, в сильно окислительных коррозионных средах или при очень сильной анодной поляризации происходит нарушение пассивности металла, называемое *перепассивацией* (см. рис. 6, участки 4, б). Причиной этого явления считают образование в средах с весьма положительным окислительно-восстановительным потенциалом оксидов металлов высшей валентности, хорошо растворимых в данной среде. Так, для хрома, находящегося в пассивном состоянии, в области перепассивации протекает реакция



Перепассивации подвержены низколегированные стали в концентрированной азотной кислоте, нержавеющие стали — в 30 %-ной HNO_3 с добавкой $K_2Cr_2O_7$ при температуре выше $50^\circ C$. Перепассивацию некоторых металлов вызывают растворы серной кислоты и ее соли.

Способность многих металлов пассивироваться широко используют в технике, например изделия из алюминия применяют в воде и воздухе, из титана — в агрессивных средах. Перевести металлы и сплавы в пассивное состояние можно следующими способами.

1. Легированием металла другим легко пассивирующимся металлом (понижение анодной активности), например углеродистой стали — хромом, совместно хромом и никелем; никеля — хромом и т. д.

2. Легированием металла другим металлом, повышающим скорость катодного процесса, например железа — медью; легированных сталей — платиной, палладием, медью; титана — платиной; циркония — палладием и т. д.

3. Применением электрохимической защиты и ингибиторов коррозии.

4. Применением катодных покрытий.

Контрольные вопросы

1. Что такое электрохимическая коррозия?
2. При каких условиях электрохимическая коррозия термодинамически возможна?

3. Поясните, что такое равновесный и неравновесный потенциалы.
4. Запишите катодные реакции коррозионного процесса в водных растворах и уравнения для расчета их равновесных потенциалов.
5. Рассмотрите особенности катодных реакций выделения водорода и восстановления кислорода.
6. В чем заключаются особенности анодных реакций коррозионного процесса?
7. Что понимают под пассивным состоянием металлов?
8. Назовите факторы, способствующие переходу металла в пассивное состояние, и поворот, нарушающие пассивное состояние.
9. Какие вы знаете теории пассивности металлов?
10. Что такое перепассивация металлов?

1.3. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

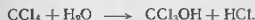
При соприкосновении металлических конструкций с растворами неэлектролитов и с сухими газами также может происходить разрушение — *химическая коррозия*. Химическую коррозию, происходящую при нагревании в газах и парах, называют *газовой (высокотемпературной) коррозией*.

При химической коррозии окисление металла и восстановление окислителя протекает *в одном акте*, т. е. атомы металла непосредственно соединяются химической связью с окислителем, отнимающим валентные электроны металла. При химической коррозии продукты коррозии, как правило, остаются на поверхности прокорродировавшего металла или сплава.

1.3.1. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Большинство органических жидкостей не являются электролитами, не обладают высокой химической активностью. К таким жидкостям относятся: сернистая нефть и продукты ее переработки, безводные спирты, хлороформ, бензол, толуол, хлорированные углеводороды и др., а также некоторые жидкости неорганического происхождения, например расплавленная сера, жидкий бром и др. Коррозия металлов и сплавов в безводных растворах неэлектролитов протекает с меньшей скоростью, чем в растворах электролитов, однако происходит все же значительное разрушение

металлических конструкций, особенно при нагревании. Многие органические жидкости, не содержащие воды и других примесей при нормальных условиях, а иногда и при нагревании, инертны к таким материалам, как сталь, но присутствие следов воды вызывает процесс коррозии. Так, сталь в тетрахлориде углерода в присутствии воды подвергается коррозии, поскольку в результате гидролиза CCl_4 образуется агрессивная электропроводная среда, и химическая коррозия переходит в электрохимическую.



Процесс коррозии ускоряют содержащиеся в нефти и продуктах ее переработки соединения серы (сероводород, меркаптаны и др.). Они легко реагируют с железом, свинцом, медью, серебром, сурьмой с образованием сульфидов, меркаптидов. Это приводит к разрушению аппаратуры, причем чем больше в жидких продуктах серы, тем сильнее коррозия. Так, в мазуте, содержащем 3,7 % серы, скорость коррозии стали (0,12 % С) в 6 раз больше, чем в мазуте, содержащем 0,5 % серы. Повышение температуры также увеличивает скорость коррозии. Присутствие соединений серы в феноле усиливает коррозию; например, скорость коррозии стали в чистом феноле при температуре 350 °С одинакова со скоростью коррозии стали в феноле, содержащем 0,137 % серы при температуре 300 °С. Расплавленная сера реагирует практически со всеми металлами, сильно разрушает олово, свинец, медь, в меньшей степени — углеродистые стали, титан и алюминий.

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

Жидкий бром сильно разрушает алюминий, углеродистые стали, титан, в меньшей степени — никель, но платина, тантал, серебро и свинец устойчивы к бром.

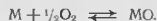
Металлические конструкции, работающие в растворах неэлектролитов, готовят из материалов, устойчивых в данной среде, например из высокохромистых сталей, используемых для оформления каталитиче-

ского и термического крекинга нефти, либо из сталей с наисенными на их поверхность защитными покрытиями.

1.3.2. ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ

Газовая (высокотемпературная) **коррозия** — это коррозия металлов в газах при высоких температурах. Особенно часто реакторы, арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, изделия, получаемые из металлов и сплавов методами литья под давлением, подвергаются воздействию высоких температур и таких газов, как кислород, соединения хлора и серы, оксиды азота, сероводород.

Рассмотрим наиболее распространенный случай газовой коррозии — взаимодействие металла с кислородом с образованием слоя оксидов по реакции



Толщина такого слоя может быть различной: от мономолекулярного слоя до слоя толщиной в несколько миллиметров.

Направление химической реакции окисления металлов определяется парциальным давлением кислорода p_{O_2} в смеси газов и равновесным давлением диссоциации оксида $p_{O_2}^{равн}$ при данной температуре. Если $p_{O_2} > p_{O_2}^{равн}$, то реакция протекает в направлении образования оксида металла, т. е. металл подвергается коррозии.

Скорость газовой коррозии зависит от природы металла, состава сплава, химической активности газовой среды, свойств продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности металла, температуры среды, времени контакта среды с металлом и др.

При взаимодействии металла с кислородом продуктами коррозии являются оксидные пленки различной толщины, от свойств которых зависит дальнейший процесс коррозии. Поэтому важно знать свойства образующихся пленок, механизм и законы их роста, отношение их к воздействию температуры, давления и т. д. Толщина образовавшихся пленок зависит от свойств металла, среды и других факторов. Пленки бывают тонкие (до 40 нм), средние (от 40 до 500 нм) и толстые (более 500 нм).

Тормозить коррозионный процесс могут только пленки, обладающие защитными свойствами. Защитные пленки должны быть сплошными, беспористыми, твердыми, износостойкими и инертными к агрессивным средам, иметь высокую адгезию (прилипание) к металлу, и коэффициент термического расширения, близкий к коэффициенту термического расширения металла. Сплошные пленки образуются в том случае, если мольный объем оксидной пленки V_{MO} больше атомного объема металла V_M , из которого образуется пленка.

Законы роста пленок на поверхности металлов

Процессы газовой коррозии многостадийны и протекают на границе раздела фаз металл — газовая среда по следующим стадиям: а) подвод газообразных веществ к поверхности раздела фаз; б) адсорбция газа поверхностью металла; в) химическое взаимодействие; г) отвод (десорбция, возгонка) продуктов коррозии из зоны реакции (в отдельных случаях).

Если образуется пористая пленка, лимитирующей стадией процесса коррозии является химическое взаимодействие металла с газом (рис. 7). Скорость роста пленки в этом случае будет постоянной, а толщина ее пропорциональной времени окисления τ , т. е. $dy/d\tau = k$ (где k — константа скорости химической реакции). Пронтегрировав полученное уравнение, получим, что толщина пленки прямо пропорциональна времени, $y = k\tau + const$. В большинстве случаев значение константы мало или равно нулю, поэтому

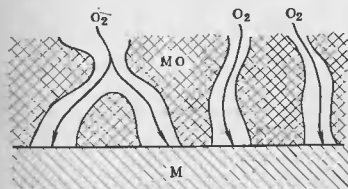


Рис. 7. Схема процесса образования пористой оксидной пленки на поверхности металла

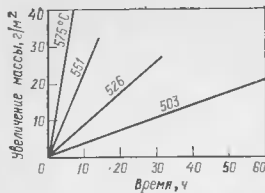


Рис. 8. Коррозия магния в среде кислорода при различных температурах

увеличение толщины пленки происходит в линейном законе, $y = kt$. Такой закон окисления характерен для щелочных и щелочно-земельных металлов (рис. 8), когда образуются исплошные пленки.

Образование защитной (сплошной, непористой) пленки на металлах состоит из нескольких стадий: а) переход ионов металла и электронов из металлической фазы в оксид; б) диффузия их в слое оксида; в) подход кислорода к поверхности раздела оксидно-металлической пленки — газ и адсорбция его; г) ионизация адсорбированного кислорода и перемещение его ионов в слое оксида; д) взаимодействие ионов кислорода с металлом с образованием оксида (рис. 9).

Скорость коррозии при низкой температуре определяется стадией «д». Повышение температуры приводит к увеличению скорости химической реакции, толщины пленки, тогда как скорость диффузии возрастает очень медленно, в результате чего скорость коррозии начинает подчиняться законам диффузии. Следовательно, скорость роста пленки обратно пропорциональна ее толщине, т. е. $dy/dt = k/y$. Пройни-

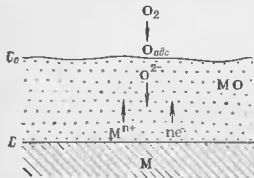


Рис. 9. Схема процесса образования защитной пленки на поверхности металла.

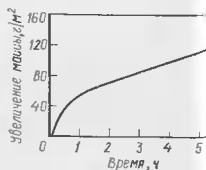


Рис. 10. Окисление меди на воздухе при 800°C

тетрировав это уравнение, получим параболическую зависимость $y^2 = 2kt + \text{const}$ или $y^2 = kt + \text{const}$. Из уравнения следует, что скорость коррозии определяется стадией диффузии и уменьшается во времени. Большинство применяемых в технике металлов окисляются в основном по параболическому закону (рис. 10); например, медь и никель при $t > 500^\circ\text{C}$, железо при $t > 700^\circ\text{C}$.

При окислении меди до температуры 100°C , тантала — до 150°C , никеля — до 650°C , железа — до 400°C наблюдается более медленный рост пленки, чем это следует из параболического закона. Для этих металлов характерна логарифмическая зависимость между толщиной пленки и временем ее роста: $y = \ln(kt)$.

При окислении металлов и сплавов обычно наблюдается отклонение от рассмотренных выше законов. При изменении температуры закон окисления меняется, как правило, практически для всех металлов. Отклонение процесса окисления от того или иного закона также зависит от строения продуктов коррозии, их адгезии, прочности, сплошности.

Влияние температуры и состава среды на скорость газовой коррозии

Скорость газовой коррозии резко повышается (практически во всех случаях) с возрастанием температуры и выражается приблизительно уравнением $k = A \exp(-Q/RT)$, которое после логарифмирования имеет вид

$$\ln k = \ln A - Q/RT,$$

где A — константа; \ln — натуральный логарифм; Q — энергия активации; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Следует иметь в виду, что это соотношение может нарушаться или осложняться, если меняются структура или свойства металла или пленки при изменении температуры. Для примера рассмотрим частые случаи газовой коррозии.

В технике аппаратура, изготовленная из железа, стали и чугуна, очень часто подвергается воздействию температуры и газов: кислорода воздуха, водорода, соединений, содержащих серу и углерод, и др.

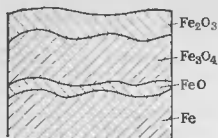
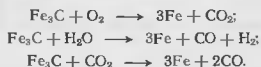


Рис. 11. Схема образования оксидной пленки при нагревании железа на воздухе

При нагревании железа стали и чугуна в воздухе они окисляются с образованием окалины, имеющей сложное строение (рис. 11). Оксид железа (III) образуется до температуры 100 °С а Fe₃O₄ — при 400–575 °С. Эти оксиды имеют кристаллические решетки сложного строения, и процессы диффузии кислорода в них затруднены, тогда как FeO образуется при температуре выше 575 °С и имеет простую решетку гранецентрированного куба, содержащую дефекты, в результате чего FeO не обладает свойствами защитной пленки. Поэтому применять углеродистые стали можно только до 575 °С.

Следует отметить, что кислород, пары воды, диоксид углерода и другие кислородсодержащие вещества при температуре выше 700 °С могут обезуглероживать сталь и чугун:



Снижение концентрации углерода в поверхностном слое стали приводит к изменению структуры сплава и ухудшает механические свойства, особенно предел усталости и предел прочности при растяжении. При коррозии чугуна происходит увеличение его объема за счет окисления железа в результате проникновения агрессивных газов по границам зерен и включениям графита.

Поведение цветных металлов в атмосфере кислорода различно. Алюминий и его сплавы устойчивы к воздействию кислорода воздуха, а магниевые сплавы легко разрушаются. Никель жаростоек в атмосфере, содержащей кислород, диоксид углерода и аммиак, т. е. способен хорошо противостоять при высоких температурах химическому воздействию, в частности окислению на воздухе или в иной газовой среде. Стали, легированные хромом, алюминием

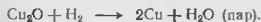
кремнием, устойчивы при нагревании в окислительных газовых средах.

При повышенных температурах и давлениях стали, медь и ее сплавы разрушаются под действием водорода. Такой процесс разрушения называется *водородной коррозией*. Водородная коррозия обусловливается способностью водорода к адсорбции, диффузии и растворению в металле. Молекулярный водород, проникая в металл, распределяется в дефектах кристаллической решетки или по границам зерен. С железом он образует твердый раствор, который характеризуется высокой хрупкостью и малой прочностью. Растворенный водород обезуглероживает сталь, т. е. разрушает цементит ($\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe} + \text{CH}_4$). Образовавшийся метан не выделяется из металла, а скапливается по границам зерен, и в результате возникающего высокого давления происходит внутрикристаллитное растрескивание. Обезуглероживание стали зависит от температуры, давления водорода и времени соприкосновения с ним изделий.

Растворенный в железе водород реагирует с оксидами, восстанавливая их:



Образовавшиеся пары воды ослабляют связь между кристаллитами, что приводит к хрупкости, созданию внутреннего давления и к дальнейшему растрескиванию металла. Аналогичное действие оказывает водород на медь и ее сплавы при температуре выше 400 °С:

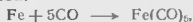


При содержании в меди более 0,01 % Cu₂O медь становится хрупкой («водородная болезнь»), поэтому ее не применяют для изготовления аппаратуры, работающей под давлением при повышенной температуре.

При повышенных температурах водород растворяется во многих металлах. Образовавшиеся гидриды этих металлов являются хрупкой фазой, резко снижают пластичность, приводят к возникновению больших растягивающих напряжений и внутрикристаллитному растрескиванию.

Монооксид углерода СО при высоких температурах и давлениях разрушает сталь, никель и другие металлы. Так, железо начинает реагировать с ним

при температуре выше 120°C с образованием пентакарбонила железа:



а никель — при 200°C с образованием тетракарбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Высоколегированные хромистые и хромоникелевые стали, марганцовистые бронзы не корродируют в среде CO.

При высоких температурах все металлы разрушаются под действием сухого хлора и хлороводорода HCl (табл. 1).

Наиболее стойкими материалами в рассматриваемых газах при повышенных температурах являются никель, его сплавы, а также нержавеющие стали. Объясняется это тем, что продукты коррозии, в основном хлориды никеля и хрома, благодаря низкому давлению насыщенных паров обладают защитными свойствами.

Газообразные продукты, содержащие серу, разрушают железо, стали, чугун и цветные металлы при нагревании, особенно в присутствии паров воды. Газы, содержащие SO_2 и H_2S , интенсивно разрушают углеродистые стали при 300°C, а медь — при комнатной температуре. Никель подвергается коррозии в среде этих газов при температуре 300°C. Хром устойчив к сернистым газам, так как на его поверхности образуется сульфид хрома Cr_2S_3 , обладающий защитными свойствами. Поэтому хромистые стали повышенным содержанием хрома (больше 12%) более стойки, чем хромоникелевые. Особенно устойчивы высокохромистые стали.

Алюминий устойчив к воздействию сероводорода до 500°C. Повысить устойчивость хромистых сталей

Таблица 1. Верхние допустимые температуры применения металлов и сплавов в сухом хлоре и хлороводороде

Материал	T, °C в атмосфере	
	хлора	хлороводорода
Алюминий	100	150
Медь	100	120
Никель	550	500
Углеродистая сталь Ст.3	150	350
Нержавеющая сталь 12X18H10T	300	500

Таблица 2. Скорость газовой коррозии металлов $[r/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})]$ при 700 и 900°C (по Гатфильду)

Металл	O_2		H_2O (пары)		CO_2		SO_2	
	700	900	700	900	700	900	700	900
Хром	4,7	22,0	0,5	12,0	2,7	13,0	1,6	32,0
Железо	511	1243	622	575	587	1133	354	5000
Кобальт	37,0	931,0	8,0	259	27,0	443	598	1633
Никель	9,6	28,0	0,3	14,0	3,9	36,0	923	837
Медь	120	489	33,0	153	65,0	123	1,3	2,0
Вольфрам	412	3762	21,0	1792	139,0	139	470	290

содержащих 20—30% (масс.) Cr, к воздействию газов и температуры до 1000°C можно введением в их состав 4—5% (масс.) алюминия. Скорость коррозии металлов при высоких температурах приведена в табл. 2.

Контрольные вопросы

1. Что такое химическая коррозия металлов?
2. Приведите примеры коррозии металлов в растворах неэлектролитов.
3. Сформулируйте условие возможности окисления металла кислородом.
4. Какими свойствами должна обладать защитная пленка?
5. Приведите законы роста сплошных и пористых оксидных пленок.
6. Чем контролируется скорость газовой коррозии металлов в условиях образования несплошных пленок продуктов коррозии?
7. По какому закону изменяется толщина пленки во времени когда скорость окисления металла контролируется диффузией?
8. Как изменяется скорость газовой коррозии металлов с повышением температуры?
9. Что такое обезуглероживание стали?
10. В каких условиях возникает водородная хрупкость стали и меди?

1.4 ОСНОВНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ И КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ

1.4.1. АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ

Атмосферной называется коррозия металлов в воздухе при температуре окружающей среды. Она является одним из наиболее распространенных видов

11/382432

коррозионного разрушения металлов. Приблизительно 80 % всех металлических конструкций эксплуатируется в атмосферных условиях.

Различают несколько видов атмосферной коррозии.

Сухая атмосферная коррозия развивается при относительной влажности ниже 60 %. Изменение состояния поверхности происходит медленно. При появлении тончайшей пленки влаги сухая атмосферная коррозия переходит во влажную, а при попадании капель — в мокрую атмосферную коррозию.

Влажная атмосферная коррозия возникает при капиллярной, адсорбционной или химической конденсации при условиях, когда относительная влажность ниже 100 %.

Капиллярная конденсация зависит от микрорельефа поверхности и увеличивается с ростом пористости и шероховатости поверхности.

Адсорбционная конденсация заключается в образовании тончайшего слоя молекул воды, связанных адсорбционными силами. При относительной влажности ниже 100 % может конденсироваться слой влаги в несколько десятков молекулярных слоев.

Химическая конденсация обусловлена гигроскопичностью образующихся продуктов коррозии и других химических соединений, имеющих на поверхности металла.

Мокрая атмосферная коррозия наблюдается при непосредственном воздействии дождя, снега, тумана, а также при капельной конденсации влаги на поверхности металлов при относительной влажности 100 %.

Механизм атмосферной коррозии зависит от толщины слоя электролита на поверхности металла. При толщине пленки электролита менее 10 нм наблюдается сухая коррозия, протекающая по химическому механизму.

При влажной коррозии толщина пленки составляет примерно до 0,1 мкм и при мокрой коррозии — от 0,1 до 1 мкм, такая коррозия протекает по электрохимическому механизму с катодной реакцией восстановления кислорода.

Для большинства металлов увеличение скорости коррозии в зависимости от относительной влажности происходит скачкообразно, причем для каждого

металла — при разной влажности воздуха. Это значение относительной влажности называется *критической влажностью*; для меди она составляет 80, для железа — 70 %.

Опасность атмосферной коррозии возрастает с продолжительностью увлажнения поверхности металла, которая различна в разных климатических районах: например, для Прибалтики она составляет 3250 ч/год (наиболее опасный район), а для Средней Азии 750 ч/год (наименее опасный район). Скорость коррозии зависит также от *коррозионной агрессивности* атмосферы, характеризующейся температурой, влажностью и загрязнениями коррозионно-активными агентами — сернистым газом, хлоридами, аммиаком, оксидами азота. В зависимости от количественных характеристик коррозионной агрессивности условия эксплуатации изделий разделяют на 8 групп (ГОСТ 9.303—84).

Снижение уровня загрязнений воздуха промышленными выбросами химических, металлургических и других производств одновременно с уменьшением коррозионной агрессивности атмосферы имеет огромное значение для охраны окружающей среды и сохранения здоровья человека.

Для защиты металлов от атмосферной коррозии применяют защитные неметаллические (смазки, лакокрасочные покрытия) и металлические (цинковые, многослойные) покрытия, ингибиторы коррозии; уменьшают загрязненность воздуха.

1.4.2. ПОДЗЕМНАЯ КОРРОЗИЯ

Подземная коррозия металлов является разновидностью электрохимической коррозии, протекающей в почвах и грунтах. Подземной коррозии подвергаются нефтяные, газовые и водные трубопроводы, а также сваи, кабели и другие подземные сооружения. Коррозионная активность почвы и грунта определяется их пористостью, влажностью, солевым составом и кислотностью, присутствием микроорганизмов.

Наиболее характерным катодным процессом в случае подземной коррозии является восстановление кислорода, хотя в почвах, имеющих сильнокислую реакцию (рН ниже 3), может происходить выделение

водорода. Подземные трубопроводы могут корродировать также за счет возникновения коррозионных элементов, являющихся следствием различной аэрации или неодинакового состава почвы на соседних участках. Анодные и катодные участки могут быть значительно удалены друг от друга. Грунтовая коррозия очень опасна, так как она часто проявляется в виде глубоких раковин и точечных изъязвлений (питтингов). Защита от почвенной коррозии осуществляется путем изоляции металлов нефтяными композициями, а также липкой полиэтиленовой или полихлорвиниловой лентой в сочетании с электрохимическими методами защиты.

Электрокоррозия — электрохимическая коррозия под действием блуждающих токов, возникающих вследствие недостаточной изоляции рельсов электро-транспорта от земли и утечки постоянного тока. Металлические магистрали (трубопроводы, кабели), находящиеся в почве, становятся частью параллельной электрической цепи, причем место входа тока становится катодной зоной (происходит подщелачивание почвы и выделение водорода), а участок выхода — анодной зоной (происходит усиленное растворение металла). Борьбу с этим видом коррозии проводят путем применения комплекса защитных мер: осуществляют дренаж, т. е. отвод тока от анодной зоны трубопровода с помощью металлического проводника обратно в рельс; применяют изоляцию опасных мест металлоконструкций; увеличивают сопротивление на стыках.

1.4.3. МОРСКАЯ КОРРОЗИЯ

Коррозии в морской воде подвергаются металлические части морских судов, металлические сооружения портов, нефтепромыслов и другие металлоконструкции. *Морская коррозия* протекает по электрохимическому механизму с катодной реакцией восстановления кислорода. Присутствие хлорид-иона препятствует пассивации металла, а высокая электропроводность морской воды создает условия, благоприятные для протекания контактной коррозии. В зоне периодического смачивания поверхности металла возникает уси-

ленная коррозия, обусловленная облегчением доступа кислорода (*коррозия по ватерлинии*).

Защиту от морской коррозии осуществляют с помощью лакокрасочных и металлических (например, цинковых толщиной 150—200 мкм) покрытий. Широко используют электрохимические методы защиты.

1.4.4. БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Биокоррозия вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов, использующих металлы как питательную среду или выделяющих продукты, разрушающие металлы. Наиболее опасны анаэробные (развивающиеся при отсутствии кислорода) сульфат-редуцирующие бактерии, находящиеся в илистых и болотных грунтах. Бактерии восстанавливают

ионы сульфатов в ионы сульфидов: $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$, ускоряющие коррозию металлов.

Жизнедеятельность аэробных бактерий протекает только при наличии кислорода. Бактерии окисляют серу до серной кислоты, концентрация которой в отдельных местах может достигать 10 %.

Железобактерии поглощают железо в полном состоянии и выделяют его в виде нерастворимых соединений при $\text{pH} = 4 \div 10$. Поскольку нерастворимые продукты распределяются по поверхности металла неравномерно, возникает электрохимическая гетерогенность поверхности, усиливающая коррозию.

1.4.5. ПИТТИНГОВАЯ КОРРОЗИЯ

Питтинговая (точечная) коррозия — коррозия металла в виде отдельных точечных поражений, когда остальная поверхность металла находится в пассивном состоянии. Питтинговой коррозии подвержены углеродистые и нержавеющие стали, сплавы на основе алюминия, никеля, титана и других легкопассивирующихся металлов и сплавов в морской воде, рассолах холодильных машин, смесях соляной и азотной кислот и т. д.

Питтинговая коррозия возникает, если созданы условия перехода металла в пассивное состояние. Например, в растворе есть окислители — хроматы,

нитраты и т. д. при одновременном присутствии в коррозионной среде ионов-активаторов (как правило, Cl^- , Vg^- , I^-) в концентрации, равной критической или выше. Критическая концентрация галогенид-иона зависит от природы металла, наличия других анионов в растворе и некоторых иных факторов. Появление питтинга связано с вытеснением адсорбированного кислорода галогенид-ионом или с разрушением оксидной пленки под действием галогенид-иона на участках поверхности, где связь металл—кислород ослаблена. Этому благоприятствует наличие неметаллических примесей, особенно сульфида марганца в сталях; некоторые режимы термообработки сплавов. Чтобы произошло взаимодействие поверхности металла с ионом галогенида, нужно, чтобы потенциал металла достиг потенциала питтингообразования (см. разд. 1.2). Некоторые кислородсодержащие анионы (сульфат, хромат, нитрат) предотвращают питтинговую коррозию, так как они способны вытеснять Cl^- с поверхности металла.

Для защиты металлов от питтинговой коррозии применяют электрохимические методы защиты, ингибиторы коррозии, рационально легированные сплавы (хромоникелевые стали, легированные молибденом, кремнием). Наибольшую коррозионную стойкость в средах с большим содержанием иона хлора имеет титан.

1.4.6. МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ

Межкристаллитная коррозия распространяется по границам кристаллитов (зерен) металла. Этому виду коррозии подвержены некоторые сплавы (хромистые и хромоникелевые стали, сплавы на основе алюминия, никеля), у которых при определенных режимах термообработки, при старении или под напряжением изменяется химический состав на границе зерна по сравнению с составом в объеме зерна. Под действием коррозионной среды одна из структур, расположенная по границе зерна в виде непрерывной цепочки, растворяется при потенциалах активного состояния; в этом случае анодная реакция локализуется на границе зерна, а само зерно металла (объем) находится в пассивном состоянии и разрушается мало.

Причиной межкристаллитной коррозии нержавеющей сталей считают выпадение по границе зерна карбидов хрома Cr_{23}C_6 или $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ при нагревании в интервале температур 450—850 °С. Так как при этих температурах скорость диффузии углерода выше, чем хрома, в образовании карбидов по границе зерна принимает участие весь углерод сплава, а хром — только находящийся на границе зерна. Это приводит к обеднению границы зерна хромом и уменьшению способности переходить в пассивное состояние. Поэтому в коррозионной среде граница зерна растворяется.

Для устранения межкристаллитной коррозии нержавеющей сталей нужно предотвратить выпадение карбидов хрома по границе зерен. Это достигается снижением содержания углерода в стали; легированием стали карбидообразующими элементами (титан, тантал, ниобий), образующими более трудно-растворимые карбиды, чем карбиды хрома; проведением термообработки при режимах, препятствующих образованию карбидов хрома.

1.4.7. КОНТАКТНАЯ КОРРОЗИЯ

Контактная коррозия — электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите. При этом коррозия металла с более отрицательным потенциалом обычно усиливается, а коррозия металла с более положительным потенциалом замедляется или полностью прекращается. Контактная коррозия часто наблюдается в морской воде, имеющей хорошую электропроводность. Она может протекать и в атмосферных условиях — максимальная в месте непосредственного контакта разнородных металлов. Этот вид коррозии возникает также, когда металл имеет на поверхности пористое металлическое покрытие, отличающееся по своему потенциалу от потенциала металла основы.

В зависимости от природы коррозионной среды металлы принято подразделять на группы, в пределах которых возможны контакты металлов друг с другом, поскольку они имеют близкие значения стационарных потенциалов. На основании опыта

эксплуатации металлов и сплавов в естественных условиях и лабораторных испытаний в коррозионных средах (морская вода, хлорид натрия) металлы подразделяют на следующие группы:

I — магний, цинк; II — кадмий, алюминий и его сплавы; III — железо, свинец, олово; IV — никель, нержавеющие стали, медь, латуни, бронзы, медноникелевые сплавы; V — серебро; VI — золото, платина.

Защита металлов от контактной коррозии осуществляется правильным подбором контактирующих металлов, использованием изолирующих прокладок, применением электрохимических методов защиты, введением ингибиторов коррозии.

Контрольные вопросы

1. Назовите виды атмосферной коррозии.
2. В каких условиях возникает подземная коррозия?
3. В чем заключаются особенности морской коррозии?
4. В каких условиях возникает питтинговая коррозия? Методы защиты.
5. Каковы причины межкристаллитной коррозии нержавеющих сталей? Назовите методы борьбы с данным видом коррозионного разрушения.
6. Контакты каких металлов считают допустимыми?

1.5. МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

При выборе материала для изготовления деталей, узлов, аппаратов или методов защиты от коррозии и при определении механизма коррозии проводят коррозионные испытания, которые подразделяются на *эксплуатационные, в природных условиях (полевые) и лабораторные.*

Эксплуатационные испытания проводят на действующих промышленных установках, где определяется коррозионная стойкость детали или целых агрегатов тщательным обследованием машин и конструкций после длительной их работы в агрессивной среде.

Полевые испытания проводят с использованием образцов на специально оборудованных станциях, находящихся в различных условиях, например в промышленной среде, в сельской местности, в морской среде и т. д. Эти методы позволяют выяснить влияние атмосферной, подземной и морской коррозии.

Лабораторные испытания проводят с деталями или образцами вырезанными из стенок аппарата, трубы и т. д. в искусственно создаваемых условиях, близких к реальным. Особое значение имеют *ускоренные испытания*, когда необходимо получить данные о коррозии материалов за короткое время. В таких случаях создают более жесткие условия пребывания металла в агрессивной среде (при испытании повышается концентрация агрессивного агента, температура и т. д.).

Для оценки коррозионного разрушения применяют качественные и количественные методы.

Качественные методы являются вспомогательными, но на основе полученных данных во многих случаях можно определять интенсивность и характер разрушения.

К ним относятся: а) внешний осмотр испытуемого образца до и после коррозии; б) визуальное наблюдение за изменениями, происходящими в растворе (изменение окраски раствора, появление осадка); в) индикаторный способ — введение в раствор веществ, дающих характерную окраску с ионами металлов, переходящими в раствор в результате коррозии. Для выявления коррозии изделий, изготовленных из черных металлов, применяют раствор ферроцианида индикатора, состоящий из $K_3Fe(CN)_6$, агар-агара, фенолфталеина и поваренной соли, а для алюминиевых сплавов — ализарин.

При испытании образцы могут находиться в растворе при полном погружении и естественной аэрации жидкости, при частичном погружении, при периодическом смачивании, при принудительной циркуляции жидкости, при перемешивании.

Для коррозионных испытаний применяют образцы, имеющие простую форму и точную характеристику (химический состав, структура и т. д.), например, образцы в виде пластин размером 15×20 или 20×30 мм, в виде цилиндров — диаметром $10 \div 20$ мм и высотой 40 мм, в виде дисков — диаметром 30 мм и толщиной 5—10 мм. На основании испытаний 3—4 параллельных образцов, которые должны быть одинаковыми для одной и той же серии опытов, берут средние результаты определений.

Количественные методы оценки коррозионной стойкости основаны на определении изменений: а) массы образца; б) объема выделяемого или поглощаемого газа в процессе коррозии; в) механических свойств в результате коррозии; г) физических свойств материала до и после коррозии; д) коррозионного тока; е) глубины прородировавшего металла и др.

Коррозию металлов и сплавов чаще всего определяют по изменению массы образца до и после коррозии. Наиболее широко используется метод определения коррозии по уменьшению массы образца. При этом методе с поверхности образца полностью удаляются продукты коррозии путем промывки водой, протирания или использования специальных травителей, растворяющих продукты коррозии. Например, для удаления продуктов коррозии с поверхности алюминия применяют 5%-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте. В настоящее время для удаления продуктов коррозии с образцов разработаны травители практически для всех металлов и сплавов. Во избежание ошибки при определении коррозии по изменению массы образца необходимо правильно сушить образцы перед взвешиванием до и после испытаний. Образцы следует после промывки вытирать фильтровальной бумагой и выдерживать в течение определенного времени в эксикаторе над осушителями, например над прокаленным хлоридом кальция.

Поверхность испытуемого образца рассчитывают на основании измерения его размеров. Скорость коррозии K_m^- определяют по уменьшению массы образца ($m_0 - m_1$) (г) на единицу поверхности S (M^2) в единицу времени τ (ч):

$$K_m^- = (m_0 - m_1) / (S\tau),$$

где m_0 и m_1 — масса образца до и после коррозии, г.

Если продукты коррозии остаются на образце, т. е. происходит увеличение массы образца, то скорость коррозии обозначают K_m^+ и определяют по формуле

$$K_m^+ = (m_1 - m_0) / (S\tau).$$

Таблица 3. Десятибалльная шкала оценки коррозионной стойкости металлов и сплавов

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, K_T , мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	0,001 до 0,005	2
	0,005 до 0,01	3
Стойкие	0,01 до 0,05	4
	0,05 до 0,1	5
Пониженно стойкие	0,1 до 0,5	6
	0,5 до 1,0	7
Малостойкие	1,0 до 5,0	8
	5,0 до 10,0	9
Нестойкие	Более 10,0	10

Для количественной оценки коррозионной стойкости металлов и сплавов в СССР принята десятибалльная шкала (табл. 3).

Скорость коррозии металлов при равномерном их разрушении определяют по глубинному показателю K_T (мм/год):

$$K_T = K_m^- \cdot 8760/p \cdot 1000,$$

где K_m^- — скорость коррозии, г/($M^2 \cdot ч$); 8760 — число часов в году; p — площадь металла, г/ CM^2 .

Глубинный показатель зависит от потери массы металла.

Скорость коррозии металлов, растворяющихся по электрохимическому механизму, может быть выражена трюковым показателем коррозии i (A/M^2), который определяют из электрохимических измерений или по убыли массы металла:

$$i = K_m^- / q = (m_0 - m_1) / (S\tau q),$$

где q — электрохимический эквивалент металла, г/($A \cdot ч$).

Электрохимические методы исследования дают сведения о скорости коррозии, а также о механизме протекания коррозионного процесса. Для этого получают поляризационные кривые в гальваностатическом или потенциостатическом режиме. При гальваностатическом методе задают ток и регистрируют получаемые значения потенциала: $E = f(i)$. При потенциостатическом режиме, наоборот, задают потенциал и измеряют значения тока: $i = f(E)$. Потенциостати-

ческий метод наиболее удобен для изучения анодных процессов, так как он выявляет область пассивного состояния на анодной поляризационной кривой (см. рис. 6).

Точка пересечения анодной и катодной поляризационных кривых указывает соответственно ток и потенциал коррозии ($i_{кор}$; $E_{кор}$) (см. рис. 5).

С помощью метода поляризационных кривых можно выбрать режимы электрохимической защиты, подобрать концентрацию ингибитора коррозии, определить состав коррозионно-стойкого сплава.

Для установления кинетики коррозионного процесса, т. е. для выяснения, идет ли процесс с постоянной скоростью, замедляется или ускоряется во времени, применяют объемные способы определения. При протекании коррозии с выделением водорода ее скорость определяют по количеству выделившегося водорода, не определяя потери металла, перешедшего в раствор. Объясняется это тем, что количество прорродированного металла эквивалентно количеству выделяющегося водорода.

Объемно-водородный способ (рис. 12) удобен тем, что по количеству выделяющегося водорода можно следить за изменениями скорости коррозии во времени. Водородный коррозиметр состоит из градуированной газовой бюретки 1, укрепленной на штативе 2. Нижняя часть бюретки соединена с воронкой 3, а верхняя, узкая часть снабжена краном 4. На верхнюю часть бюретки надевается резиновая трубка 5. Бюретку опускают в стакан 6 с раствором кислот и с помощью водоструйного насоса 7 заполняют ее раствором.

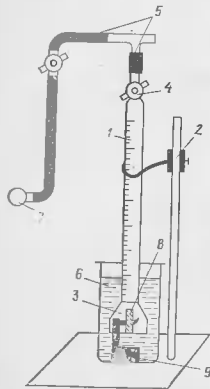


Рис. 12. Схема водородного коррозиметра:

1 — бюретка; 2 — штатив; 3 — воронка; 4 — кран; 5 — трубка; 6 — стакан; 7 — водоструйный насос; 8 — испытуемый образец; 9 — подставка

Испытуемый образец 8 укрепленный на подставке 9, быстро помещают в стакан под воронку. Образовавшийся водород поднимается вверх и, вытесняя раствор, понижает его уровень в бюретке. По объему выделившегося водорода судят о коррозионной стойкости сплава. Интенсивность коррозии в этом случае определяется объемным показателем $K_{об}$:

$$K_{об} = V/(St),$$

где V — объем выделившегося водорода, см³; S — поверхность металла, см²; t — время, ч.

Для исследования протекания коррозии в координатах $V_{H_2} - St$ строят зависимости, характеризующие изменение скорости коррозии во времени. На рис. 13 показаны виды кривых коррозии — время. В тех случаях, когда процесс протекает с восстановлением кислорода, скорость коррозии определяют по количеству поглощенного кислорода.

Для определения изменения механических свойств материалов определяют предел прочности при растяжении и относительное удлинение до и после коррозионного воздействия. Следует учитывать, что изменение механических свойств при этих испытаниях носит условный характер, так как чем больше площадь начального сечения образца, тем меньше изменяются механические свойства. Этим методом определяют скорость коррозии при испытании листового материала и труб.

Коррозию изделий, подвергающихся растягивающим напряжениям, определяют приборами, создающими в образце растягивающие усилия.

Изменение предела прочности при растяжении и относительного удлинения определяют по следующим формулам:

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1} \cdot 100 \%$$

$$\Delta\delta = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_1} \cdot 100 \%$$

где σ_1 и σ_2 — предел прочности (МПа) при растяжении до и после испытаний, соответственно; δ_1 и δ_2 — относительное удлинение (%) до и после испытаний.

Склонность материалов к межкристаллитной коррозии определяют различными методами. Иногда

образцы кипятят в смеси медного купороса и серной кислоты. Если после кипячения при сгибании образцов на 90° не происходит растрескивания, то исследуемый материал не подвержен межкристаллитной коррозии. Склонность материала к межкристаллитной коррозии можно определить также, измеряя электрическое сопротивление образцов до и после коррозии. Если металл подвержен этому виду коррозии, происходит сильный рост сопротивления образца.

Глубину коррозионного разрушения металла определяют предложенным Н. Д. Томашовым прибором, состоящим из индикатора часового типа, на ножке которого находится измерительная игла, перемещающаяся со стрелкой индикатора. Таким прибором можно определять глубину коррозионного разрушения от 0,02 до 10 мм с точностью до 0,01 мм.

Часто коррозионные испытания проводят при переменном воздействии на образец агрессивной жидкости и воздуха (рис. 14). Испытываемые образцы закрепляются на боковой поверхности колеса, нижняя часть которого находится в жидкости. При вращении колеса происходит периодическое соприкосновение образцов с жидкостью, а затем с воздухом и т. д.

Материалы, предназначенные для изготовления изделий, работающих в атмосферных условиях или при воздействии капельно-жидкой среды, испытывают во влажных камерах. Применяют камеры различных типов, одна из них приведена на рис. 15. Камера

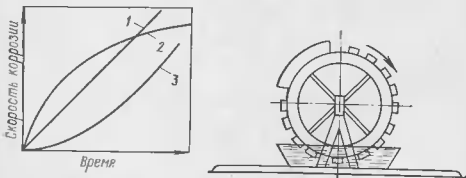


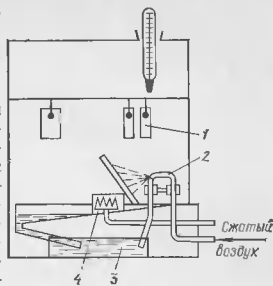
Рис. 13. Виды кривых коррозии — время:

1 — постоянная скорость коррозии; 2 — скорость коррозии снижается; 3 — скорость коррозии возрастает

Рис. 14. Колесо для испытания образцов на коррозию

Рис. 15. Камера для коррозионных испытаний:

1 — образцы; 2 — пульверизатор; 3 — смывка с раствором; 4 — нагревательное устройство



представляет собой шкаф, где поддерживается строго определенная температура и с помощью пульверизатора и нагревателя создается туман из капелек коррозионной среды. Образцы размещены в верхней части камеры. В случае необходимости в камеру можно вводить и агрессивные газы.

Находят применение физико-химические методы коррозионных испытаний, связанные с определением толщины и структуры пленок на металлах (оптические методы), с использованием меченых атомов и др. Однако при этом требуется обычно сложное и дорогостоящее оборудование, поэтому физико-химические методы применяют в основном для исследовательских целей.

Результаты, полученные при коррозионных испытаниях в лабораторных условиях, часто не совпадают с результатами производственных испытаний, что объясняется невозможностью воспроизвести истинные условия, при которых работает аппарат. Следовательно, помимо лабораторных испытаний, для решения вопроса об использовании данного металла для изготовления аппарата необходимо иметь результаты эксплуатационных испытаний.

Контрольные вопросы

1. Для каких целей применяют эксплуатационные, полевые, лабораторные, ускоренные коррозионные испытания?
2. Перечислите качественные и количественные методы оценки коррозии.
3. Какие показатели коррозии применяют для оценки скорости общей и локальной коррозии?
4. Когда применяется десятибалльная шкала коррозионной стойкости?

5. Какие способы определения изменения скорости коррозии во времени Вы знаете?
 6. Какие приборы и установки применяют для проведения коррозионных испытаний?

1.6. КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

1.6.1. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Сплавы на основе железа подразделяются на *углеродистые* и *легированные*. К углеродистым сплавам относят стали, содержащие до 2,14 % углерода, и чугуны, содержащие более 2,14 % углерода. К легированным сплавам относят стали и чугуны, содержащие наряду с углеродом легирующие элементы: Cr, Al, Ni и другие.

Углеродистые стали, в свою очередь, подразделяются на *конструкционные* и *инструментальные*, а легированные — на *конструкционные*, *инструментальные* и *стали с особыми свойствами*.

Чугуны в зависимости от назначения делятся на *белые*, используемые для получения стали и ковкого чугуна, и *машиностроительные* — серые, ковкие и высокопрочные.

Железоуглеродистые сплавы

Стандартный электродный потенциал двухвалентного железа равен $(\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e^-) - 0,44 \text{ В}$, а трехвалентного $(\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3e^-) - 0,037 \text{ В}$. Из этих данных следует, что железо и железоуглеродистые сплавы являются электрохимически нестойкими материалами, однако несмотря на это они находят широкое применение в технике.

Аппаратура, изготовленная из сплавов железа с углеродом, подвергается воздействию воды, растворов кислот, щелочей, солей, причем поведение сплавов в таких средах различно. В воде железо, сталь и чугун разрушаются: на поверхности металла появляется гидроксид железа (II), который далее окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III), покрывающего металл рыхлым слоем.

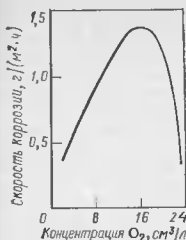


Рис. 16. Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии стали в дистиллированной воде при 25 °С

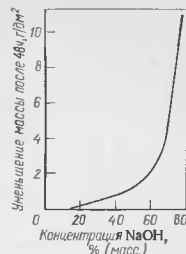


Рис. 17. Зависимость скорости коррозии листового железа в кипящих растворах NaOH от их концентрации

При длительном пребывании в воде на поверхности металла образуется ржавчина $n\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$.

Коррозия сплавов железа в присутствии кислорода зависит от его содержания в воде (рис. 16). С повышением концентрации кислорода до определенного значения скорость коррозии возрастает, а затем падает из-за перехода железа в пассивное состояние.

В 30 %-ных растворах щелочей сплавы железа устойчивы (рис. 17) вследствие пассивации. С повышением температуры и концентрации щелочи скорость коррозии сплавов железа возрастает, что связано с разрушением защитных пленок вследствие образования растворимого феррита натрия:



В кислотах, не обладающих окислительными свойствами, железо, сталь и чугун разрушаются, так как образующиеся на поверхности металла соли растворимы и переходят в раствор. Повышение температуры и концентрации кислоты, например соляной, приводит к резкому возрастанию скорости коррозии. Сплавы железо — углерод легко разрушаются в разбавленной серной (до 76 %-ной) и азотной (до 30 %-ной) кислотах.

В кислотах, обладающих окислительными свойствами, железоуглеродистые сплавы устойчивы. Так, с увеличением концентрации азотной кислоты свыше 30 % устойчивость сплавов повышается вследствие их пассивации. При концентрации азотной кислоты от 94 до 98 % сплавы железо — углерод разрушаются. Это связано с перепассивацией, т. е. с разрушением защитной пленки. В растворах серной кислоты при концентрации свыше 76 %-ной сталь и чугун устойчивы. В oleуме при содержании свободного SO_2 более 25 % сталь и чугун не корродируют, но применять в среде oleума чугуны не рекомендуется, так как он подвергается межкристаллитной коррозии.

В растворах уксусной, муравьиной, щавелевой и других органических кислот железо и его сплавы разрушаются, причем коррозия резко возрастает с повышением температуры и улучшением доступа кислорода.

В растворах солей устойчивость железоуглеродистых сплавов зависит от электропроводности и концентрации раствора, содержания кислорода, природы катионов и анионов. С увеличением концентрации соли в растворе скорость коррозии железоуглеродистых сплавов сначала возрастает, а затем падает (рис. 18). Объясняется это тем, что вследствие увеличения концентрации соли возрастает электропроводность раствора, а следовательно, и скорость коррозии. Замедление скорости коррозии при дальнейшем увеличении концентрации соли в растворе связано с резким снижением в нем концентрации кислорода, растворимость которого при этом уменьшается.

В растворах хлоридов, сульфатов и нитратов щелочных металлов железоуглеродистые сплавы разрушаются вследствие образования растворимых продуктов коррозии. Аналогично идет разрушение сплавов в

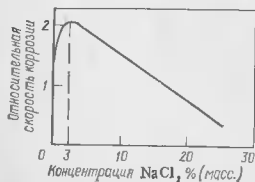
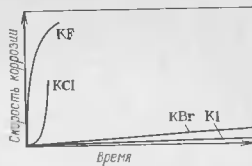


Рис. 18. Влияние концентрации нейтрального раствора соли (NaCl) на скорость коррозии железа при 18 °С

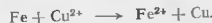
рис. 19. Влияние природы аниона солей галогеноводородных кислот на скорость коррозии железоуглеродистых сплавов



растворах карбонатов и фосфатов щелочных металлов, несмотря на образование нерастворимых пленок, потому что они не являются защитными из-за пористости. Влияние природы аниона на скорость коррозии железоуглеродистых сплавов показано на рис. 19, из которого видно, что наибольшую коррозионную активность имеют анионы фтора и хлора.

Железоуглеродистые сплавы устойчивы в растворах солей, обладающих окислительными свойствами. Например, растворы, содержащие 1—2 г/л хроматов или перманганатов, пассивируют сплавы. В растворах солей, подвергающихся гидролизу ($AlCl_3$, $MgCl_2$ и др.), железоуглеродистые сплавы разрушаются под действием образующейся при гидролизе кислоты.

Разрушение сплава происходит и под действием растворов солей, катион которых более электроположителен, чем железо:



Легированные сплавы и чугуны

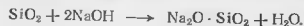
К легированным сплавам и чугунам относятся *кремнистые, хромистые, никелевые* и др.

Кремнистые сплавы — ферросилиды, сплавы системы Fe—C—Si, содержащие 14—18 % (масс.) кремния и 0,4—0,8 % (масс.) углерода. Они выпускаются двух марок: C15 и C17. Прочностные свойства этих сплавов низкие (предел прочности $\sigma_B = 60 \div \pm 80$ МПа), а твердость и хрупкость высокие. Изделия из таких сплавов обычно получают методом литья. Ферросилиды чувствительны к резким перепадам температур, местному нагреванию. Они устойчивы при нагревании в растворах серной, ортофосфорной, концентрированной азотной кислот и в других средах, так как на их поверхности образуется

защитная пленка оксида кремния. В восстановительных средах (сернистая, соляная, винная, плавиковая кислоты) ферросилиды нестойки, например:



так как защитная пленка разрушается. Она также разрушается под действием едких щелочей:



Антихлор — сплав системы Fe—C—Si—Mo, содержит от 2 до 5% (масс.) Mo. Он обладает высокой коррозионной стойкостью в растворах 10—30%-ной соляной кислоты при 20—90°C и ее солей. Защитное действие молибдена в соляной кислоте проявляется только через 100 ч после воздействия на сплав кислоты, при этом на поверхности сплава образуется защитная пленка MoOCl₂.

Ферросилид и антихлор широко используют при изготовлении деталей и аппаратов, работающих в агрессивных средах (колонны, чаны, смесители, распылители кислот, реторты, котлы, трубы и т. д.).

Хромистые чугуны, содержащие 28—32% (масс.) Cr, устойчивы к газовой коррозии, хорошо сопротивляются механическому износу, прочны (прочность при изгибе 570—650 МПа), обладают удовлетворительными литейными свойствами. Поэтому из них готовят печную аппаратуру, части барабанных сушилок, реторты, плавильные горшки, цементационные ящики и другие изделия, работающие при температурах до 1100°C. Они устойчивы в азотной кислоте любой концентрации, в серной — до 62%-ной, ортофосфорной — до 70%, уксусной кислотах и в растворах солей. В растворах соляной кислоты и щелочей они малостойки.

Никелевые чугуны устойчивы к воздействию расплавов солей, концентрированных растворов и расплавов щелочей, причем чем больше содержится в чугуне никеля, тем выше его стойкость. Они жаропрочны и жаростойки. Чугуны с повышенным содержанием никеля (14—17%) устойчивы к серной, уксусной, муравьиной кислотам. По отношению к морской воде, щелочам, соде и другим средам такой чугун в 10 раз более стоек, чем серый, но никелевые чугуны малостойки в соляной и азотной кислотах.

Никелевые чугуны используют для изготовления деталей и аппаратов, подвергающихся воздействию агрессивных сред и истиранию.

Алюминиевые чугуны жаростойки, устойчивы к воздействию азотной кислоты, морской воды и других агрессивных сред. Из них готовят тиглы для расплавления солей, цементационные ящики и другие детали, работающие при температурах до 1100°C.

В настоящее время разработаны и находят применение чугуны, содержащие хром и никель; никель и медь; никель, медь и хром; хром и алюминий. Из них методом литья получают детали насосов, фильтров и других машин и механизмов, работающих в условиях воздействия агрессивных сред и эрозии, а также изделия, подвергающиеся действию высоких температур.

Легированные стали

Легированные стали — это стали, в состав которых введены легирующие элементы для улучшения физико-химических и механических свойств. В зависимости от количества вводимых элементов получают *коррозионно-стойкие, жаростойкие (окалиностойкие) и жаропрочные* стали.

Коррозионно-стойкие стали устойчивы к воздействию агрессивных сред — электролитов. Наиболее широкое применение находят хромистые (табл. 4), хромоникелевые (10—28% Ni), хромоникельмолибденовые, хромоникельтитановые и другие стали.

Таблица 4. Механические свойства хромистых сталей

Марка стали	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость по Бриннеллю, МПа	Вид термической обработки
10X13	450—500	25—38	1400—1600	Отжиг
20X13	820—1000	15—20	2300—3800	Закалка
30X13	700	25	1700	Отжиг
40X13	1800	5	5300	Закалка
08X17	960	15	4800	Отжиг
	530	27	1750	Отжиг
15X28	620	25	1800	Отжиг

Хромистые стали легко пассивируются, поэтому устойчивость их к коррозии возрастает с ростом окислительных свойств агрессивной среды, однако при воздействии концентрированной азотной кислоты они разрушаются вследствие перепассивации. Стали, содержащие свыше 25 % хрома, устойчивы в «царской водке», в 30 %-ном растворе хлорного железа. Но они разрушаются, особенно при нагревании, в средах, обладающих восстановительными свойствами (разбавленные растворы серной, соляной, муравьиной, винной, сернистой кислот), так как на поверхности металла не образуется защитных пленок. При комнатной температуре стали устойчивы к разбавленным растворам щелочей, но при нагревании и повышении концентрации они разрушаются. Им свойственна межкристаллитная коррозия, устраняющаяся дополнительным легированием сталей титаном и ниобием.

Хромистые стали подвергаются штамповке, прокатке. Из них также готовят изделия методом литья. Такие свойства сталей позволяют использовать их для получения изделий, аппаратов и т. д., применяемых в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой и других отраслях промышленности, а также для изготовления режущих инструментов, штампов, пружин, лопаток, паровых турбин и др.

Хромоникелевые стали (07X16H6, 12X18H9T, 08X18H10T, 03X18H11 и др.) сочетают высокую пластичность и вязкость с достаточной прочностью и коррозионной стойкостью. Они устойчивы в азотной (до концентрации 80 % и при температуре до 70 °С), ортофосфорной (до концентрации 60 % и при температуре 100 °С), серной, органических кислотах, в растворах нитратов, сульфатов, в сухом хлоре и газах, содержащих SO_2 , N_2O_3 , H_2S , CO_2 , но разрушаются под действием соляной и концентрированной азотной кислот.

Коррозионную стойкость хромоникелевых сталей в неокислительных средах повышают введение в состав стали молибдена, титана, меди, кремния и др.

Хромоникельмолибденовые стали (10X17H13M2T, 10X17H13M3T, 03X16H15M3 и др.) прочны, пластичны, имеют высокую ударную вязкость, хорошо свариваются, протигиваются, штамуются. Присутствие молибдена в стали способствует пассивации ста-

ли как в окислительных, так и в восстановительных средах, и в средах, содержащих ионы хлора. Такое сочетание свойств делает незаменимыми эти стали для изготовления аппаратуры, работающей в сильно агрессивных средах, например в 10—15 %-ых нагреваемых растворах серной, сернистой, ортофосфорной кислот, в кипящих растворах органических кислот и т. д.

Еще более высокой коррозионной стойкостью обладают стали сложной системы Fe—C—Cr—Ni—Mo—Cu. Их широко применяют в химической, целлюлозно-бумажной, пищевой промышленности.

Жаростойкие стали — это стали, обладающие устойчивостью к газовой коррозии при температурах выше 550 °С. Жаростойкостью углеродистых сталей повышают введением Cr, Al, Si, так как на поверхности стали образуются защитные пленки Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 . Ниже приведена жаростойкость некоторых сталей:

Марка стали	15X5	15X6CЮ	08X17	08X12CЮ	15X28
Температура образования окислы, °С . . .	600—650	800—830	900	950	1100—1150

На рис. 20 показано влияние концентрации хрома на жаростойкость стали, содержащей 0,5 % углерода. Введение в состав хромистых сталей алюминия повышает их жаростойкость (рис. 21).

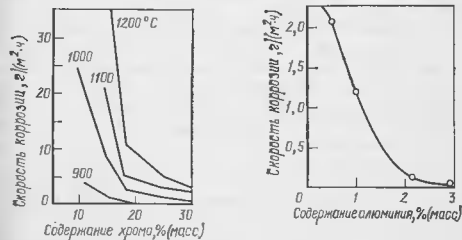


Рис. 20. Влияние содержания хрома в стали с 0,5 % С на скорость коррозии

Рис. 21. Влияние содержания алюминия в стали с 0,2 % С, 6 % Cr, 0,5 Мо на скорость коррозии при 800 °С

Жаростойкие стали используются для изготовления элементов и деталей нагревательных печей, энергетических установок, труб, клапанов моторов, теплообменников и т. д.

Жаропрочные стали — окислостойкие стали, работающие в нагруженном состоянии при высоких температурах. Такие стали должны содержать, кроме Cr, Al, Si, дополнительно Ni, Ti, Mo, V и другие элементы. В настоящее время имеются стали, жаропрочность которых сохраняется при 1000°C:

Марка стали	15X5M	40X9C2	20X23H18
Температура работы, °C	550—600	600—650	1000

Жаропрочные стали применяются для изготовления элементов теплообменной аппаратуры, роторов, дисков, лопаток турбин, труб различной арматуры, деталей котлов, впускных и выпускных клапанов поршневых двигателей и других деталей.

1.6.2. АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Алюминий и его сплавы по масштабам производства и применения занимают первое место среди цветных металлов и сплавов, так как алюминий и многие его сплавы имеют низкую плотность и температуру плавления, хорошо поддаются сварке, прокатке, ковке, резанию, волочению, устойчивы на воздухе и в ряде агрессивных сред.

Стандартный электродный потенциал алюминия ($Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^-$) равен $-1,66$ В, что указывает на его высокую активность, однако практически он обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, так как на его поверхности при взаимодействии с кислородом воздуха образуется защитная оксидная пленка.

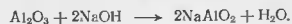
Коррозионная стойкость алюминия зависит от чистоты поверхности, содержания примесей, свойств агрессивной среды, ее концентрации, температуры, скорости движения потока. Алюминий устойчив на воздухе и в средах, содержащих H_2S , SO_2 , NH_3 и другие газы, в воде при нагревании, а также в растворах сульфата магния, натрия, аммония. Многие органические кислоты (уксусная, лимонная, винная) не действуют на алюминий, а муравьиная, щавелевая

Таблица 5. Скорость коррозии алюминия в растворах серной кислоты

Концентрация кислоты, %	Скорость коррозии алюминия, г/(м ² · ч)		Концентрация кислоты, %	Скорость коррозии алюминия, г/(м ² · ч)	
	при 20 °C	при 98 °C		при 20 °C	при 98 °C
1,0	1,07	27,1	62,5	25,0	Разрушается То же 12,9
10,0	1,56	131,0	78,0	86,7	
25,0	2,0	Разрушается	96,0	27,1	

разрушают его. Алюминий стоек в концентрированной азотной кислоте и слабых растворах серной кислоты (табл. 5), в олеуме, ортофосфорной кислоте, в растворах щелочных металлов.

В углеводородных кислотах, растворах щелочей алюминий легко корродирует, так как разрушается защитная пленка — образуются растворимые продукты:



Сплавы алюминия — **дюралюмины**, содержащие Cu 2,0—7,0, Mg 0,4—1,8, Mn 0,3—0,9 % (масс.), и **силумины**, содержащие Si 0,8—13,0, Cu 0,2—4,5, Mg 0,5—13,0 % (масс.), менее стойки, чем алюминий, особенно дюралюмины.

Силумины устойчивы в окислительных средах, так как образуются пленки, состоящие из Al_2O_3 и SiO_2 . Однако эти пленки легко разрушаются в щелочах и плавиковой кислоте:



При контакте с медью и ее сплавами, нержавеющими сталями алюминий и его сплавы легко разрушаются в растворах электролитов и в атмосфере на воздухе.

Алюминий широко используют при изготовлении проводов, кабелей, шинных проводов, конденсаторов, выпрямителей переменного тока, аппаратуры для производства азотной кислоты, органических веществ, пищевых продуктов и т. д. Алюминиевые

Таблица 6. Свойства некоторых сплавов алюминия

Марка сплава	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость по Бринеллю, МПа
Дюралюмины			
Д1	210	18	450
Д6	220	15	500
Д8	300	24	700
Д16	180	18	420
Д30	400	13	1100
Силумины			
АЛ11	150—240	1,5—3,0	500—700
АЛ13	170	0,5—1,0	550
АЛ20	160—250	1,0	650
АЛ22	180—230	1,0—1,5	900

сплавы из-за высоких механических свойств находят применение в транспортном машиностроении, в автомобильной и авиационной промышленности. В химической промышленности алюминиевые сплавы применяются реже, так как они менее стойки к коррозии, чем чистый алюминий. В табл. 6 приведены свойства некоторых сплавов алюминия.

1.6.3. МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

Стандартный электродный потенциал двухвалентной меди ($\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^-$) равен +0,34 В, а одновалентной ($\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e^-$) + 0,52 В.

Медь обладает высокой тепло- и электропроводностью и пластичностью. Устойчива в пресной воде, сухом воздухе, в водных растворах солей, разбавленных серной и соляной кислотами, не содержащих окислителей, в спиртах, в ряде органических кислот, морской воде, в разбавленных растворах щелочей. Разрушается под действием агрессивных сред, обладающих окислительными свойствами (азотная и концентрированная серная кислоты), растворов аммиака и аммиачных солей, щелочных цианидных соединений.

Более 50 % меди используют в электротехнической промышленности, 30—40 % — для изготовления

сплавов, а остальную ее часть — для изготовления теплообменников, холодильников, вакуумных аппаратов и т. п. Из сплавов меди широко применяются латуни и бронзы.

Латуни бывают простые, т. е. состоящие из меди и цинка (до 45 %), и специальные, которые наряду с медью и цинком содержат другие элементы. Поэтому коррозионная стойкость латуни определяется их химическим составом. Простые латуни менее стойки, чем медь, тогда как специальные латуни, содержащие Si, Al, Ni, Cr, Mn и другие, по коррозионной стойкости не уступают меди. Так, введение в простую латунь алюминия повышает коррозионную стойкость сплава к атмосферной коррозии, а кремния — в морской воде. Введение марганца и никеля делает латунь более стойкой к атмосферной коррозии, морской воде, воздействию хлоридов, чем простые латуни. Механические свойства, химический состав и области применения некоторых латуней приведены в табл. 7.

Бронзы подразделяются на простые (сплавы меди и олова) и специальные. Специальные бронзы бывают оловянистые (сплавы меди, олова и других элементов) и безоловянистые (сплавы меди с другими элементами, кроме олова и цинка).

Оловянистые бронзы устойчивы в разбавленных растворах серной кислоты и других минеральных кислот, растворах щелочей (кроме аммиака), в морской воде.

Алюминиевые бронзы устойчивы в разбавленных растворах соляной, ортофосфорной кислот, морской воде, в растворах карбонатов, в лимонной, уксусной, молочной кислотах.

Кремнистые бронзы устойчивы в сухом хлоре, бrome, фторе, фторо- и хлороводороде, сернистом газе, аммиаке, в разбавленных растворах щелочей, в серной кислоте (до 92 %-ной) при температуре 50 °С и стойки к атмосферной коррозии.

Марганцовистые бронзы пластичны, способны сохранять механические свойства при нагревании, коррозионно-стойки. Их используют для изготовления изделий, работающих при высоких температурах.

Бериллиевые бронзы, содержащие 2—3 % бериллия, прочны, тверды и износостойки, электро- и теп-

Таблица 7. Химический состав, свойства (в отожженном обрабатываемых)

Марка сплава	Химический состав, % (масс)			
	Cu	Al	Fe	Sn
Л а				
Л80	79—81	—	—	—
Л90	88—91	—	—	—
Л96	95—97	—	—	—
ЛА72-2	76—79	1,75—2,5	—	—
ЛАЖ60-1-1	56—61	0,75—1,50	1,75—1,5	—
ЛО70-1	69—71	—	—	1—1,5
ЛС74-3	72—75	—	—	2,4—3Рб
Б р о н				
Бр.А7	92—94	6—8	—	—
Бр.А5	94—96	4—6	—	—
Бр.АЖН10-4-4	78—83,5	9,5—11	3,5—5,5	3,5—5,5 Ni
Бр.АМц9-2	86,5—89,5	9—11	1,5—2,5	—
			Мп	
Бр.Б2	98	2,0 Be	—	—

* В состав исследуемых латуней входит цинк.

лопроводны, коррозионно-стойки. Их используют для изготовления пружин, мембран, пружинистых контактов, деталей, применяемых в самолетостроении, судостроении, атомной технике и т. д. Свойства, применение и химический состав некоторых бронз приведены в табл. 7.

Литейные латуни (ЛА67-2,5; ЛК80-3; ЛКС80-3,3 и др.) используют для получения коррозионно-стойких деталей, применяемых в судостроении и общем машиностроении для получения червячных винтов, арматуры, втулок, шестерен, подшипников и т. д.

Литейные бронзы (Бр.ОЦСН3-7-5-1, Бр.ОЦС3-12-5, Бр.ОЦС4-4-17, Бр.ОЦС5-5-5 и др.) применяют для изготовления арматуры, используемой в морской и пресной воде, а также изделий, работающих под давлением, для получения антифрикционных деталей и т. д.

состоянии) и применение некоторых латуней* и бронз, давлением

Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Применение
т у н н		
320	52	Листы, ленты, проволока
260	45	То же
240	50	Ленты, полосы, трубы
400	55	Трубы
450	45	Трубы, прутки
350	60	Трубы
350	50	Ленты, полосы, прутки
з ы		
600	10	Прутки, полосы, ленты
380	65	Ленты, полосы
650	5	Прутки, трубы
450	20—40	Прутки, полосы, ленты
500	30	Пружины
(после закалки) 1300	2—4	Мембраны
(после старения)		

1.6.4. НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ

Стандартный электродный потенциал никеля ($Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$) равен $-0,25$ В. Коррозионная стойкость никеля объясняется его способностью пассивироваться во многих средах. Никель характеризуется сравнительно высокой коррозионной стойкостью, прочностью, тугоплавкостью, пластичностью и способностью подвергаться различным видам механической обработки.

Растворение никеля в растворах HCl и H_2SO_4 идет с небольшими скоростями, аэрация и повышенные температуры растворов значительно увеличивают скорость коррозии. Никель весьма стоек по отношению к щелочам, в том числе разбавленным, при любых температурах, что обусловлено пассивацией. Он обладает значительной коррозионной стойкостью на воздухе до $900^\circ C$, в органических кислотах, в

сухом аммиаке и в разбавленных растворах аммонийных и других солей — неокислителей. Хлор и хлороводород при высоких температурах на никель не действуют. Он нестойк в окислительных кислотах, например в HNO_3 , в растворах солей — окислителей (FeCl_3 , CuCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), в растворах гипохлоритов, в сере при температурах более 315°C .

Никель находит широкое применение в качестве защитного гальванического покрытия для изделий из меди и стали в целях повышения их коррозионной стойкости в атмосферных условиях. В основном никель применяют в качестве легирующего компонента для изготовления различных марок нержавеющей сталей. Из никеля изготовляют аппараты для выпаривания растворов NaCl и NaOH , котлы для плавки каустика и другое оборудование.

Высокой коррозионной стойкостью обладают сплавы никеля с медью, молибденом и сплавы систем Ni—Mo—Cr , Ni—Cr—Fe .

В химическом машиностроении применяют молибдиль-металл, содержащий 70 % Ni , 28 % Cu и 1,5—2,5 % (масс.) Fe . Он стойк в неокислительных минеральных кислотах (серной, соляной при повышенных концентрациях), в фосфорной кислоте высокой концентрации при нагревании и в растворах плавиковой кислоты всех концентраций при всех температурах и при ограниченном доступе воздуха. В шлохках сплав стойк, за исключением горячих концентрированных и аэрированных растворов. В азотной кислоте и других сильно окислительных средах медно-никелевые сплавы разрушаются.

Сплав типа «Хастеллой В» содержит 70 % Ni и 25—29 % Mo и выпускается в СССР под маркой Н70МФ. Он обладает высокой устойчивостью в соляной и фосфорной кислотах всех концентраций и при высоких температурах, а также в серной кислоте при температуре кипения (концентрация до 60 %, при более высокой концентрации — до 150°C). Сплав устойчив в различного рода хлорпроизводных. Нестоек в окислительных средах и в растворах хлоридов металлов, обладающих окислительными свойствами, например, в FeCl_3 .

Сплав типа «Хастеллой С» — ХН65МВ (65 % Ni , 16 % Mo , 15 % Cr , 4 % V) благодаря присутствию

хрома стойк в окислительных средах — в азотной, хромовой кислотах, в смеси серной и азотной кислот, растворах гипохлоритов и влажном хлоре при комнатной температуре, во влажном и сухом газообразном диоксиде серы до 70°C .

1.6.5. ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

Титан — легкий, но тугоплавкий металл. Он сочетает достаточную прочность с высокой пластичностью и коррозионной стойкостью. Титан подвергается всем видам обработки. Стандартный электродный потенциал титана для процесса $\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2e^-$ равен $-1,63\text{ В}$, а для процесса $\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + 3e^-$ равен $-1,21\text{ В}$, что указывает на его химическую активность. Однако титан инертен ко многим средам вследствие образования на его поверхности защитной пленки TiO_2 .

Титан устойчив к средам, обладающим окислительными свойствами; так, по стойкости к воздействию азотной и хромовой кислот он превосходит все металлы. Он устойчив в «царской водке», во многих органических кислотах (уксусная, молочная, стearиновая), во влажном воздухе, в газообразных соединениях серы. Но разрушается в растворах плавиковой, муравьиной, шавелевой, концентрированных серной и соляной кислот. Скорость коррозии титана на воздухе незначительна и составляет всего $0,0001\text{ мм/год}$, а в морской воде — $0,0002\text{ мм/год}$.

Титан образует сплавы со многими элементами: с Al , Mn , Sn , Cu , V , Mo . Сплавы титана с алюминием имеют более высокую удельную прочность, жаропрочность и коррозионную стойкость, чем титан, но они менее пластичны. Добавление олова в сплав титана с алюминием повышает прочностные характеристики, причем пластичность их не снижается. Титановый сплав, содержащий 4—5 % Al и 2—3 % Sn , сохраняет прочность до 500°C .

Сплавы титана, содержащие 3—5 % молибдена, устойчивы к воздействию слабых растворов соляной, серной и ортофосфорной кислот, но разрушаются в концентрированной серной и азотной кислотах. Еще более стойки сплавы титана с таиталом. Они не разрушаются в кипящих растворах 20 %-ной соляной,

Таблица 8. Химический состав и механические свойства некоторых сплавов титана

Марка сплава	Основные компоненты*, % (масс.)					Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
	Al	Mn	Sn	Mo	V		
BT1-0	Технически чистый титан					392—639	20
BT3-1**	5,5—7,0	—	—	2—3	—	981—1108	10
BT5	4,3—6,2	—	—	—	—	735—932	10
BT5-1	4,5—6,0	—	2—3	—	—	785—981	10
BT6	5,5—7,0	—	—	—	4,2—6,0	932—1070	10
BT8***	6,0—7,3	—	—	2,8—3,8	—	981—1180	10
BT14	4,5—6,3	—	—	2,5—3,8	0,9—1,9	883—1030	10
OT4	3,5—5,0	0,8—2	—	—	—	686—785	10

* Остальное титан.

** BT3-1 содержит 0,8—2,3% Cr.

*** BT8 содержит 0,2—0,4% Si.

30 %-ной серной кислот. В табл. 8 приведены свойства и химический состав некоторых сплавов титана.

Сочетание высоких прочностных свойств и коррозионной стойкости обусловили широкое применение титана и его сплавов. Как конструкционный материал титан и его сплавы применяют в авиации, ракетной технике, при строительстве морских судов, в химической промышленности, при изготовлении гидрометаллургической аппаратуры, различных деталей гальванических ванн, в приборостроении и др. Поскольку титан и его сплавы жаростойки, их широко используют для изготовления деталей, подвергающихся высокотемпературному нагреванию. Листовой титан применяют для футеровки стальных аппаратов от воздействия агрессивных сред. В качестве конструкционного материала титан и его сплавы рекомендуются для работы более чем в 130 агрессивных средах.

1.6.6. МОЛИБДЕН

Стандартный электродный потенциал молибдена ($Mo \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3e^-$) равен $-0,20$ В. Молибден — тугоплавкий (температура плавления $2625^\circ C$), пла-

стичный и прочный металл ($\delta = 10 \div 12\%$, $\sigma_B = 70 \div 120$ МПа). Он устойчив в растворах щелочей, в расплавленных Na, Pb, Mg, в соляной, серной, фосфорной, уксусной, щавелевой кислотах до температуры $80-100^\circ C$, но разрушается на холоду в азотной кислоте и «царской водке».

Молибден устойчив против атмосферной коррозии, но начинает разрушаться при нагревании под действием паров воды ($>600^\circ C$), кислорода воздуха ($>400^\circ C$), фтора ($>20^\circ C$), хлора ($>250^\circ C$), брома ($>450^\circ C$). Для повышения коррозионной стойкости молибден легируют титаном, цирконием, ниобием.

В промышленности молибден используют как жаропрочный материал, сохраняющий свою прочность до $2000^\circ C$ в восстановительной или инертной среде. Из него готовят прутки, проволоку, применяемую в радиотехнической промышленности, электроды стекловых ванн при варке оптического стекла, элементы печей сопротивления, работающие в вакууме и нейтральной среде, пуансоны, матрицы, штампы для горячей штамповки и т. д. Основная масса молибдена (75 %) используется для легирования сталей, никелевых сплавов и в виде листового материала для покрытия химических реакторов.

Сплавы молибдена с титаном и цирконием более жаропрочны (предел прочности при растяжении при $1200^\circ C$ составляет $300 + 450$ МПа), чем молибден. Поэтому их используют для обшивки летательных аппаратов, деталей ракет и атомных реакторов, деталей оборудования в нефтеперерабатывающей и стекольной промышленности и др.

1.6.7. ЦИРКОНИЙ

Стандартный электродный потенциал циркония ($Zr \rightleftharpoons Zr^{4+} + 4e^-$) равен $-1,53$ В. Цирконий — тугоплавкий, пластичный металл с температурой плавления $1852^\circ C$ и плотностью 6450 кг/м³.

Цирконий устойчив в растворах соляной, азотной и органических кислот при нагревании до $100^\circ C$, в горячих растворах гидроксида натрия, в морской воде, в растворах серной кислоты до концентрации 70% , но разрушается в «царской водке», плавико-

вой, концентрированной ортофосфорной кислотах. Примеси азота, углерода, алюминия, титана резко снижают коррозионную стойкость циркония.

Цирконий применяют при изготовлении атомных реакторов, химической аппаратуры и медицинского инструмента, для легирования сталей и т. д. Легирование циркония оловом (до 2,5%), железом, никелем или хромом (до 1,0%) увеличивает коррозионную стойкость циркония.

1.6.8. СВИНЕЦ

Свинец как конструкционный материал не применяется, так как характеризуется низкими механическими свойствами. Стандартный электродный потенциал свинца для процесса $Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$ равен $-0,126$ В, поэтому коррозионная стойкость его определяется в основном устойчивостью продуктов коррозии.

Свинец не разрушается под действием сухого воздуха, серной кислоты до концентрации 80%, так как сначала образуется защитная пленка $PbSO_4$, которая с повышением концентрации кислоты начинает растворяться. Он не растворяется в плавиковой, ортофосфорной и в большинстве органических кислот, но разрушается растворами азотной, соляной, уксусной, муравьиной кислот и растворами щелочей.

Свинец широко используют для защиты железоуглеродистых сплавов от воздействия разбавленной серной кислоты и ее солей, при производстве аккумуляторов, для получения сплавов (бabbitов и бронз), припоев, для защиты от радиоактивных излучений, изготовления кабелей и т. д.

1.6.9. ЦИНК

Стандартный электродный потенциал цинка ($Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$) равен $-0,76$ В.

Цинк устойчив в сухом и влажном воздухе, воде, так как на его поверхности образуется пленка, защищающая его от дальнейшего разрушения. В кислотах и щелочах цинк корродирует с образованием растворимых продуктов.

Цинк — легкоплавкий, мягкий, малопрочный металл, поэтому большая часть его используется для защиты железоуглеродистых сталей от атмосферной коррозии. Кроме того, он применяется для получения медных, никелевых, магниевых, подшипниковых сплавов, в производстве аккумуляторов (листовой) и резервуаров и как протектор при электрохимической защите изделий из железоуглеродистых сплавов.

1.6.10. КАДМИЙ

Стандартный электродный потенциал кадмия ($Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^-$) равен $-0,403$ В. Это тягучий и ковкий металл, который легко прокатывается в листы, вытягивается в проволоку.

Кадмий устойчив к морской воде и морской атмосфере, к растворам солей. Его широко используют для защиты от коррозии железоуглеродистых сплавов в морской воде и солевых растворах, а также для защиты изделий и машин, работающих при умеренной или сильной влажности. Присутствие в атмосфере SO_2 и SO_3 приводит к быстрому разрушению кадмия. Часть кадмия используется для получения сплавов с медью, применяющихся для изготовления проводов, для получения подшипниковых сплавов и т. д.

1.6.11. ОЛОВО

Стандартный электродный потенциал олова ($Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e^-$) равен $-0,136$ В. Олово — серебристо-белый металл, медленно тускнеющий на воздухе, пассивируется слабо, но обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, в дистиллированной, пресной, соленой воде. Стойкость олова в растворах неорганических кислот зависит от присутствия кислорода в растворе.

Особенно интенсивно корродирует олово в азотной кислоте. Корродирует также в соляной и серной кислотах высокой концентрации, а в их разбавленных растворах, как и в большинстве органических кислот, оно достаточно устойчиво.

Олово как самостоятельный конструкционный материал практического применения не имеет вследствие высокой себестоимости и недостаточной высокой механической прочности. Сплавы олова чаще всего применяют в качестве антифрикционных материалов, что позволяет сохранять машины и механизмы, уменьшая потери при трении, или в качестве припоев для соединения металлических деталей.

Из всех антифрикционных сплавов наилучшими свойствами обладают *оловянные баббиты*, в состав которых входит до 90 % олова. Мягкие легкоплавкие свинцово-оловянные припой хорошо смачивают поверхность большинства металлов, обладают высокой пластичностью и сопротивлением усталости. Область их применения ограничена из-за недостаточной механической прочности самих припоев.

Сплавы на основе олова широко применяют в электротехнике. *Станиоль*, важнейший материал для электроконденсаторов, — это тонкие листы практически чистого олова (доля добавок в станиоле не превышает 5 %).

Контрольные вопросы

1. Как ведут себя железуглеродистые сплавы в растворах нейтральных солей, щелочей, кислот окислителей и неокислителей?
2. В каких коррозионных средах устойчивы антихлор и ферросилиды?
3. Какую аппаратуру изготавливают из хромистых чугунов?
4. Назовите металлы и сплавы, устойчивые к воздействию щелочей.
5. В каких коррозионных средах используют хромистые и хромоникелевые стали?
6. Какую аппаратуру изготавливают из жаростойких и жаропрочных сталей?
7. В каких коррозионных средах применяют алюминий и сплавы на основе алюминия?
8. В каких коррозионных средах используют медь и сплавы на ее основе (латуни, бронзы)?
9. Приведите коррозионную характеристику никеля и его сплавов.
10. Чем обусловлена высокая коррозионная стойкость титана, циркония, молибдена?
11. Для каких коррозионных сред изготавливают аппаратуру из титана и его сплавов?
12. В каких коррозионных средах устойчив свинец?
13. Оцените коррозионную стойкость цинка, кадмия и олова.

14. Какие металлические конструкционные материалы можно использовать для изготовления резервуаров хранения азотной кислоты средних и высоких концентраций?
15. Назовите металлические конструкционные материалы коррозионно-стойкие в соляной кислоте различных концентраций.

1.7. КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Наряду с применением аппаратуры, изготовленной из металлических материалов, при производстве хлор- и фторорганических продуктов, проведении хлорирования, бромирования и других процессов широко используется аппаратура из коррозионно-стойких неметаллических материалов. При изготовлении аппаратуры, используемой для получения продуктов высокой степени чистоты, где присутствие даже небольших количеств металла нежелательно (получение химически чистых реактивов, фармацевтических препаратов, пищевых продуктов и т. д.), особенно незаменимы такие материалы, как фарфор и стекло.

Неметаллические материалы обладают многообразием свойств; например, одни из них имеют низкую, а другие — высокую теплопроводность, превышающую теплопроводность некоторых металлов, но подвергаются воздействию электролитов, и их разрушение вызывается только химическими или физико-механическими факторами. Они обычно имеют невысокую плотность, прочны, хорошо сцепляются с различными материалами, поддаются механической обработке, а некоторые из них и сварке. Но большинство неметаллических материалов (например, полимерные) устойчивы только до температуры 150–200 °С, не выдерживают резких температурных перепадов, плохо поддаются механической обработке.

В зависимости от химического состава неметаллические материалы подразделяют на материалы *органического* и *неорганического* происхождения. К органическим материалам относятся: полимерные материалы, вулканизированные материалы (резина), материалы на основе каучука, непластичные материалы (древесина, уголь, графит), лакокрасочные материалы. К неорганическим материалам относятся: горные породы; силикатные материалы, полученные плавлением горных пород; керамику получают методом спекания.

1.7.1. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полимерные материалы изготавливают из высокомолекулярных органических соединений, содержащих обычно сотни и тысячи атомов. Молекулы таких соединений называют макромолекулами. Они построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов — элементарных звеньев. Макромолекулы могут быть линейными, разветвленными и пространственными (сетчатыми). Полимеры, имеющие линейную и разветвленную структуры, эластичны, растворимы, плавятся при различиях при нагревании. Такие полимер называют *термопластичными*. Полимеры, имеющие пространственную структуру, не плавятся при нагревании,

Таблица 9. Физико-механические свойства простых пластмасс

Физико-механические свойства	Полиэтилен	Полипропилен
Плотность, кг/м ³	920—930	900
Предел прочности, МПа		
при растяжении	12—16	25—40
при сжатии	12—15	60—70
при изгибе	12—17	80—110
Относительное удлинение, %	500—600	350—800
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом м	10 ¹⁵	8 · 10 ¹³
Диэлектрическая проницаемость (при частоте 50 Гц)	2,2—2,3	2,0—2,5
Тангенс угла диэлектрических потерь · 10 ⁴ (при частоте 50 Гц)	3	2—5
Электрическая прочность, МВ/м	45—60	35
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60	100—110
Морозостойкость, °С	-70	-35
Температура размягчения, °С	110—120	160—170
Температурный предел применения, °С	80—110	140—150

нерастворимы, из них нельзя формировать волокна, пленки. Такие полимеры называют *термоактивными*.

Свойства полимеров зависят от химического состава, молекулярной массы, формы макромолекулы, типа связи между молекулами, структуры, полидисперсности.

Пластические массы (пластмассы)

Пластические массы — материалы, получаемые из природных или синтетических полимеров, способные при нагревании и давлении приобретать и устойчиво сохранять форму в результате охлаждения и отверждения.

Пластические массы имеют низкую плотность, устойчивы ко многим агрессивным средам, являются диэлектриками, могут быть упругими или эластичными. Они легко перерабатываются в изделия, а по удельной прочности некоторые из них превосходят цветные металлы и углеродистые стали. Но пластмассы имеют низкую теплостойкость, теплопроводность, твердость, малую жесткость и легко подвержены старению.

По составу пластические массы обычно подразделяют на *простые* (незаполненные) и *сложные* (композиционные), хотя существуют и другие классификации.

Простые пластмассы состоят только из одного высокомолекулярного соединения (полиэтилен, полиизобутилен, полистирол, фторопласты и др.).

Сложные пластмассы в зависимости от применения состоят из нескольких компонентов: связующего, наполнителей, пластификаторов, красителей и других добавок.

Полистирол блонный	Поливинил- хлорид	Фторопласт-4	Фторопласт-2
1100	1330—1430	2160—2250	2100—2160
35—50	40—60	14—25	35—40
80—100	80—100	12—20	50—50
85—100	90—120	11—14	60—80
1,5—2	10—25	250—500	20—40
10 ¹⁴ —10 ¹⁵	10 ¹² —10 ¹⁴	10 ¹⁶ —10 ¹⁶	1,2 · 10 ¹⁶
2,6	4,1	1,9—2,2	2,5—2,7
3—4,5	100	2—3	0,62—0,05
20—25	15—45	20—30	13—15
80	65	250	70—80
-20	-20	-270	-195
100	160—170	327	210
60—70	60	260	120

Простые пластмассы

Полиэтилен — термопластичный полимер. Он не растворяется в органических растворителях, но набухает и растворяется при нагревании в хлорированных углеводородах, устойчив к воздействию кислот, щелочей и растворов солей, но легко разрушается при соприкосновении с окислительными средами, особенно при нагревании. Полиэтилен достаточно прочен (табл. 9).

Перечисленные свойства полиэтилена позволяют применять его во многих отраслях народного хозяйства. Из него готовят трубы, детали и сифоны насосов, полумуфты и другие изделия, соприкасающиеся с агрессивными средами, пленки, листы. Особенно широко полиэтилен используют для защиты металлических изделий и конструкций от коррозии.

Полипропилен по сравнению с полиэтиленом более прочен (см. табл. 9), термостоек, газо- и паронепроницаем, менее подвержен растрескиванию в агрессивных средах, устойчив к воздействию серной (до 98 %) и азотной (до 94 %) кислот, не разрушается под действием растворов солей, минеральных и растительных масел.

Из полипропилена готовят листы, трубы для транспортировки агрессивных жидкостей, органических растворителей и других газ-растворов, электротехнические и машиностроительные детали, газонепроницаемую пленку, технические и текстильные волокна. Его широко используют для футеровки аппаратуры и сооружений для защиты от воздействия агрессивных сред.

Поливинилхлорид применяют для изготовления твердых (винилпласты) и мягких (полихлорвиниловый пластикат) пластмасс. Винилпласт используется как конструкционный материал, так как

Таблица 10. Физико-механические

Физико-механические свойства	Пресс-порошки *		Волокно
	новолачные	резольные	дебо волокнит
(Наполнитель)	Древесная мука и каолин	Кварцевая мука	Асбесто-волокно
Плотность, кг/м ³	1400	1750—1900	1950
Предел прочности, МПа			
при растяжении	30—50	50—100	30
при изгибе	50—80	85—115	70
при сжатии	15	150—200	110
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{11}$ — $5 \cdot 10^{12}$	10^4
Электрическая прочность, кВ/м	7—13	16—29	1,1
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,04—0,09	0,012	0,8—1,0
Температура прессования, °С	150	170	170—190
Температурный предел применения, °С	140	140	200—300

* Новолачные (избыток фенола, катализатор — кислоты); резольные

механические свойства его достаточно высокие (см. табл. 9). Он устойчив к воздействию растворов минеральных кислот, обладающих восстановительными свойствами, к растворам щелочей, солей, нерастворим в растворителях, кроме ароматических и хлорированных углеводородов, хорошо склеивается, сваривается, легко поддается механической обработке и формируется при температуре $\sim 140^\circ\text{C}$. Однако винилласт склонен к ползучести, имеет низкую тепло- и хладостойкость.

Из винилласта изготавливают вентиляционные системы в помещениях с агрессивной средой, воздухоходы, цилиндры, детали центробежных вентиляторов, пленки, листы, трубы, вентили, фасонные изделия, омытные, ректификационные колонны, мерники, отстойники, адсорберы и другую аппаратуру.

Полистирол водо- и светостоек, тверд, устойчив к воздействию растворов кислот, щелочей, но растворяется в кетонах, эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах. Полистирол является отличным диэлектриком в интервале температур от -80 до $+110^\circ\text{C}$, но он хрупок и подвержен старению и растрескиванию. Эти недостатки устраняют введением в его состав пластификаторов или минеральных наполнителей.

Полистирол используют для изготовления фасонных изделий, пленок, лент, нитей, трубок для изоляции проводов, изоляторов, ламповых панелей, каркасов катушек, лабораторной посуды.

Фторопласт-4 обладает высокой химической стойкостью, разрушается только расплавами щелочных металлов, фтором и фто-

свойства фенопластов

литы		Слоистые пластики			
		фаялит	стекловолокнит	текстолит	асбестотекстолит
все кно	Стеклоянное волокно	Текстильная ткань	Асбестовая ткань	Стеклоянная ткань	
1650	1700—1800	1300—1400	1500—1700	1700—1900	
20—30	80—200	80—120	80—100	270—300	
30—50	100—200	120—160	100—130	140	
50—90	130	230—250	300—320	—	
10^4	10^{10}	10^6	10^7	10^{12} — 10^{13}	
—	13	6—8	0,5—0,9	10—24	
—	0,05	0,02—0,08	0,8—0,9	0,02—0,03	
200	150—170	140—170	145—170	при 10^{10} Гц 150—170	
120—160	200	100—120	200	250	

(избыток формальдегида, катализатор — щелочи)

рированым керосином. Он не изменяет свои свойства до 260°C , обладает хорошими диэлектрическими свойствами, низким коэффициентом трения, но плохими адгезионными свойствами. Из фторопласта-4 готовят трубы, шланги, прокладки, сальниковые набивки, клапаны, фильеры для клепот.

Фторопласт-3 легко перерабатывается в изделия литым под давлением, прессованием. Он не смачивается водой и не набухает в ней, не разрушается под действием разбавленных азотной, серной, соляной кислот, концентрированных растворов щелочей, окислителей при 50 — 80°C . Фторопласт-3 более твердый и механически более прочный (см. табл. 9), чем фторопласт-4. Из него готовят фасонные изделия, уплотнительные элементы конструкций и др. Большое количество фторопласта-3 используют для защиты аппаратуры от коррозии. На изделия фторопласта-3 наносят суспензии (с этиловым спиртом или ксилолом) с последующей из углеродистой и легированных сталей, на алюминии и его сплавах, цинке, никеле.

Сложные пластмассы

Из сложных пластмасс наибольшее применение в технике находят фенопласты, которые получают на основе фенолформальдегидных олигомеров (высокомолекулярных соединений с молекулярной

Таблица 11 Некоторые свойства каучуков и резин на их основе

Наименование	Каучуки			Плотность, кг/м ³
	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	
НК	910—930	20—30	700—800	917—937
СКС	920	3—5	500—600	920—980
СКН	960	3—4,5	500—700	910—980
Наирит	1270	25—30	800—1100	1150—1250
Бутилкаучук	910	15—20	700—850	920
Полисилоксановый каучук	1630—2200	—	—	1600—2200
Фторкаучуки	1800—1900	—	—	1800—1900

массой от 500 до 5000) При нагревании или в присутствии отвердителей олигомеры переходят в полимеры, имеющие сетчатое строение.

В зависимости от наполнителя фенопласты подразделяются на *прессовочные, волокнистые и слоистые*.

Свойства прессовочных и волокнистых (*волокнисты*) фенопластов приведены в табл. 10.

Из *асболокнита* получают изделия общетехнического назначения (переключатели, фланцы, рукоятки, шестерни и т. п.). Такие изделия не подвержены воздействию воды, слабых растворов кислот, щелочей, но разрушаются концентрированными кислотами и щелочами.

Фаолит — термореактивная пластмасса. Изделия, изготовленные из фаолита, устойчивы в соляной, уксусной кислотах, 40 %-ных серной и ортофосфорной кислотах, хлоре, хлороводороде, сернистых газах, хлорированных углеводородах, но разрушаются при действии щелочей, иода, брома, ацетона, окислителей. Из фаолита изготавливают коррозионно-стойкую аппаратуру: ванны, адсорберы, емкости, трубы и т. д. Его широко используют для футеровки химических реакторов, изготовления аппаратуры для пищевой промышленности.

Стекловолокнисты прочны (см. табл. 10), устойчивы к вибрационным нагрузкам, обладают высокой удельной прочностью, устойчивы ко многим агрессивным средам и микроорганизмам. *Текстолит* обладает высокими физико-механическими показателями, масло-, водо- и бензостойкостью, поэтому широко используется для изготовления деталей ректификационных колонн, насосов, мешалок, шестерен, вкладышей и т. д.

Стеклотекстолит обладает высокой стойкостью в агрессивных средах, воде. Его широко применяют в качестве конструкционного

Резины			
Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Гелостойкость, с С	Характерные свойства
25—34	550—650	80—110	Набухает в масле, бензине; окисляется
20—25	550—650	80—100	Высокая стойкость при истирании; окисляется
27—30	550—650	100—110	Не набухают в жидком топливе, масле
20—35	600—700	110—120	Химически и атмосферостоек
15—22	500—600	120	Атмосферостоек и газонепроницаем
4—50	220—300	250—300	Морозо-, кислородостоек, газонепроницаем
20—25	250—550	200—250	Химически инертен, морозо-, кислородо-, масло- и бензостоек

и электроизоляционного материала. Хорошо противостоит действию ударных и динамических нагрузок, прочен (см. табл. 10), а по удельной прочности превосходит стали, дюралюминий, титан.

Стеклотекстолиты используют при изготовлении изделий, подвергающихся воздействию растворов электролитов, подвергающихся воздействию растворов электролитов, жидких топлив. Из них готовят крупногабаритные изделия: кузова легковых автомобилей, автобусов, железнодорожные цистерны, емкости и реакторы для химической промышленности.

Более прочные и терлостойкие стеклотекстолиты получают, применяя стеклянную ткань и связующие — эпоксидные, полиэфирные и кремнийорганические полимеры.

Каучуки и резина

Натуральный и синтетические каучуки — высокомолекулярные соединения, используемые для получения резин и изделий из них. Каучуки имеют линейное строение, обладают высокой эластичностью, которую сохраняют и при низких температурах. При температуре -100°C они становятся хрупкими, а при температуре $\sim 200^{\circ}\text{C}$ приобретают свойства, близкие к жидкости.

Натуральный каучук (НК) получают из млечного сока каучуконосных растений, преимущественно из тропического дерева гевея, путем обработки млечного сока кислотами и последующим выщелачиванием образовавшегося продукта.

Синтетические каучуки (СК) обычно получают полимеризацией непредельных соединений. Их подразделяют на каучуки общего и специального назначения.

К *каучукам общего назначения* относятся бутадиеновый (СКБ), бутадиен-стирольные (СКС), бутадиеновый стереоруб-

лярный (СКД), изопреновый (СКИ), этиленпропиленовый К каучукам *специальной назначения* относятся бензомаалостойкие [бутадиен-нитрильные (СКН), наирит]; химически и озоностойкие (бутилкаучук, наирит); морозостойкие [бутадиен-метилстирольные (СКМС), СКД, СКИ]; термостойкие (силиконовые, фторкаучуки, фторсиликоновые); износостойкие, газонепроницаемые бутылкаучуки.

Каучуки используют для получения резин, эбонитов, клеев, лакокрасочных материалов, герметиков, вулканизующих веществ. Они являются основой при получении резиновых, резинотканевых и резинометаллических изделий, применяемых во всех отраслях народного хозяйства.

Резина — продукт вулканизации каучуков — широко применяется для защиты металлической аппаратуры, кабеля от воздействия агрессивных сред, при производстве эластатов, надувных лодок и т. д. Широкое применение резин объясняется уникальной способностью их к обратным деформациям в сочетании с высокой эластичностью и прочностью, сопротивляемостью к истиранию, воздействию агрессивных сред, газо- и водонепроницаемостью.

В зависимости от количества вулканизатора (сера, оксиды и пероксиды металлов), вводимого в смесь на 100 масс. ч. каучука, получают мягкую (2—4 масс. ч. серы), полужесткую — полубониты (12—20 масс. ч. серы) и жесткую — эбониты (30—50 масс. ч. серы) резины. Эбониты применяют в качестве конструкционного материала и для защиты от коррозии металлической аппаратуры.

В табл. 11 приведены некоторые свойства каучуков и резин различного назначения.

1.7.2. ГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалы на основе угля и графита находят широкое применение в народном хозяйстве.

Сырьем для получения углеродистых материалов обычно служит антрацит в каменноугольный пек, из смеси которых готовят формованное изделие с последующим их обжигом при 1300 °С. После обжига изделия превращаются в монолит. Они тепло- и электропроводны, имеют достаточно высокие термостойкость и механические свойства, легко перерабатываются в изделия, но пористы.

Углеродистые материалы устойчивы к действию минеральных кислот, но разрушаются в окислительных средах при нагревании. Их используют для футеровки реакторов при получении целлюлозы, гидролизе древесины, при изготовлении осадительных труб, электрофильтров, колонн и их насадок и других изделий.

Сырьем для получения графитовых материалов служит природный и искусственный графит. Искусственный графит готовят из нефтяного кокса и каменноугольного пека путем нагревания при 1200 °С и дальнейшего прокаливания при 3000 °С без доступа воздуха.

Графитовые материалы инертны к кислотам, щелочам при обычных условиях, в 5—6 раз теплопроводнее хромистых сталей, поэтому из них изготавливают теплообменную аппаратуру. Однако они пористы (30—35 % пор) и не могут использоваться для изготовления аппаратов, работающих под давлением или в вакууме.

Таблица 12. Некоторые свойства антегмитов различных марок

Физико-механические свойства	АТМ-1	АТМ-10	АТМ-1Г
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1800	1740	1740
Предел прочности при 18—20 °С, МПа			
при сжатии	100—120	55	45
при изгибе	40—50	26	20
при растяжении	18—22	9—12	6—8
Удельное электрическое сопротивление, 10 ⁶ , Ом·м	50—60	16	12
Коэффициент трения без смазки	0,12	—	—
Теплостойкость, °С			
в воздухе	170	400	600
в инертном газе	170	2000	2000

Для получения герметичной аппаратуры ее пропитывают фенолоформальдегидными, эпоксидными смолами и другими соединениями, количество которых составляет до 20 % от содержания графита. Такой материал более прочен (прочность при сжатии до 185 вместо 24 МПа, но менее термостоек — 180 вместо 400 °С).

На основе графитового порошка и фенолоформальдегидного олигомера методом горячего прессования получают материал — *антегмит*. Он устойчив к разбавленным азотной, лимонной, винной, соляной, плавиковой (до 50 %) и другим кислотам, растворам солей, ко многим органическим соединениям, но разрушается щелочами, фтором, бромом. Антегмит-1 широко используют как антифрикционный материал.

Антегмит марки АТМ-1 теплопроводен, прониок сравнению с другими материалами этого типа (табл. 12), поэтому широко применяется для изготовления реакторов, теплообменников, деталей насосов, плиток для футеровки химических реакторов.

1.7.3. СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Силикатные материалы подразделяются на природные горные породы, искусственные плавящиеся силикатные материалы (каменное литье, силикатные стекла, ситаллы и другие), керамические и огнеупорные материалы, вулканические вещества и бетоны. В их состав входят соли кремниевых кислот, алюмосиликаты, кальциевые и магниевые силикаты, чистый кремнезем и другие вещества. Большинство этих материалов устойчиво к минеральным и органическим кислотам, кроме плавиковой. Устойчивость к кислотам возрастает с увеличением содержания оксида кремния. К растворам щелочей и карбонатам щелочных металлов устойчивы силикатные материалы, содержащие основные оксиды.

Силикатные материалы широко используют для изготовления аппаратуры и другого оборудования, применяемого для получения кислот и растворов их солей, изготовления плитки, блоков, кирпича для защиты металлической аппаратуры от коррозии.

Природные силикатные материалы

К природным кислотостойким горным породам относятся *граниты*, *бештауниты*, *андезиты*, *асбест*. Их применяют при производстве кислот, брома и в других процессах как в качестве самостоятельного конструкционного материала, так и в виде футеровочного материала по металлу.

Граниты состоят из 70—75 % SiO_2 , 13—15 % Al_2O_3 , 7—10 % оксидов магния, кальция, натрия и других примесей. Из них изготавливают пологитивные башни, применяемые при производстве азотной и соляной кислот, аппараты бромного и водного производства. Изделия из гранита термостойки до 250 °С.

Бештауниты (60—70 % SiO_2) тверды, тугоплавки, термостойки (до 800 °С), кислотостойки. Их используют для футеровки аппаратуры, применяемой при получении серной, азотной и соляной кислот, сушильных и абсорбиционных башен, изготовления корпусов электродвигателей и т. д.

Андезиты (59—62 % SiO_2) имеют невысокую прочность, легко подвергаются механической обработке, кислотостойки. Применяются для футеровки аппаратуры и как наполнитель в кислотостойких цементах и бетонах.

Асбест, например, хризотилитовый, представляет собой водный силикат магния $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он огнестоек и кислотостоек и применяется как вспомогательный материал в виде прокладок, шпуров, фильтрующей ткани, набивок в аппаратуре и сооружениях и в качестве наполнителя при получении пластических масс.

Искусственные плавные силикатные материалы

Каменное литье — материалы, имеющие кристаллическое строение. Их получают плавлением при 1400—1450 °С кислотостойких природных горных пород (диабазы или базальта) и последующей разливкой расплава по формам. Полученные изделия кислотостойки, прочны (σ при сжатии 200 ÷ 400 МПа), тверды, износостойки и имеют низкую пористость. Из плавких горных пород получают фасонные изделия, трубы, желоба, абсорбиционные аппаратуры. Так, диабазовыми плитками футеруют аппаратуру емкостью 6—8 м³ для перекиса серной, азотной, соляной кислот и растворов их смесей, сатураторы для нейтрализации аммиаком минеральных кислот, аппаратуры для получения аммиака из смеси серы и сульфата аммония и т. д. Плитки используют также при строительстве зданий и сооружений химических производств, а желоба и трубы — при устройстве сливных каналов и коллекторов для отвода наиболее агрессивных жидкостей.

Силикатное стекло — твердое тело, обладающее высокой прозрачностью, хорошей механической прочностью, стойкостью к воздействию химических реагентов, низкой теплопроводностью.

Стекольная промышленность выпускает силикатные стекла, содержащие главным образом SiO_2 (70—75 %). Кроме SiO_2 , в силикатных стеклах содержатся оксиды щелочных металлов M_2O (Na_2O , K_2O и др.), оксиды щелочноземельных и других металлов

(CaO , MgO , PbO и др.) кислотные оксиды MO_2 и M_2O_3 (Al_2O_3 и др.)

Силикатные стекла устойчивы ко многим агрессивным средам. По мере уменьшения степени разрушения стекло химические реагенты можно расположить в ряд: фтороводородная, ортофосфорная кислоты, растворы щелочей и карбонаты щелочных металлов, минеральные кислоты, вода.

Силикатное стекло широко применяют в качестве конструкционного и футеровочного (резервуары, емкости и т. д.) материала. Из него изготавливают холодильники со эмвиевыми элементами, ректификационные колонны, фасонные детали, насосы для перекачки горячих кислот, стеклянные трубы, фильтрующие ткани, колена, отводы и т. д. Листовое стекло используют для остекления жилищ, транспорта. Изготовленные из стекла плитки, кирпич, стекло- и звукоизоляционные материалы применяют в строительстве. Силикатное стекло широко используют также в электро- и радиопромышленности для получения сортовой посуды, тары, изоляторов и т. д.

Кварцевое стекло имеет низкую плотность (2100 кг/м³), высокую термостойкость и химическую стойкость, достаточно высокие электрические и механические свойства, пропускает ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, газонепроницаемо до 1300 °С.

Изделия из кварцевого стекла выдерживают температуру 1100—1200 °С длительное время и кратковременно — 1300—1400 °С без разрушения, устойчивы к воздействию минеральных (кроме HF) и органических кислот, хлора, брома, растворов щелочей.

Из технического кварцевого стекла готовят автоклавы, реакторы, холодильники, абсорберы, чашки, тигли, реторты, трубы и др., а оптическое стекло используют в оптике и приборостроении. Кроме того, кварцевое стекло широко применяется для футеровки аппаратуры.

Ситаллы и шлакоситаллы получают при тепловой обработке стекол определенного состава, в результате которой происходит их частичная кристаллизация. Используют в качестве сырья чистые материалы, получают ситаллы, а применяя металлургические шлаки — шлакоситаллы.

Технические ситаллы тверды, устойчивы к минеральным (кроме HF) и органическим кислотам, щелочам, в 5 раз прочнее обычного стекла. Из них готовят различные детали химической аппаратуры (шпоначки ректификационных колонн и др.), трубы для теплообменников, изоляторы, подшпипники, фильеры, цилиндры и т. д.

Шлакоситаллы широко применяют в строительстве для покрытия полов, в качестве облицовочного материала, для изготовления деталей конвейеров, проходов, элеваторов, изоляторов. Ситаллы и шлакоситаллы используются для футеровки аппаратов и резервуаров, работающих в агрессивных средах.

Керамические материалы

Керамические и огнеупорные изделия готовят обжигом до спекания силикатных материалов и плавней, понижающих температуру плавления шихты. Основным сырьем для получения служат пластичные глинистые материалы, содержащие более 20 % Al_2O_3 ,

непластичные материалы (шамот, кварцевые пески и др.), плавни, например полевой шпат $K_2O(Na_2O)Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Устойчивость керамических изделий к воздействию агрессивных сред зависит от химического состава, структуры материала, свойств химического реагента, температуры и т. д. Наиболее сильно разрушают керамические изделия фтороводородная и ортофосфорная кислоты, незначительно — хлороводородная, серная, винная, азотная. Изделия, изготовленные из поликислот и основных глин, разрушаются под действием щелочных сред.

В химической, нефтегазовой, целлюлозно-бумажной промышленности находят применение химически стойкие керамические изделия. Из керамики готовят кислотостойкий кирпич, насадочные кольца поглотительных колонн, плитки для футеровки внутренних стенок аппаратов, смесителей и сосудов, работающих при нагревании и давлении, трубы для отвода жидких агрессивных сред и др.

В химической промышленности из керамики изготавливают крупногабаритные изделия (ванны, туррилы, реторты), башни, теплообменные и другие аппараты, котлы, баллоны и сосуды для перевозки и хранения кислот. Следует отметить, что при работе керамических изделий длительное время в соляной, серной, винной и других кислотах они изменяют свой состав, что ведет к медленному их разрушению.

Фарфор — керамический материал, имеющий средний состав: Al_2O_3 — 20—25 %, SiO_2 — 60—67 %, $K_2O + Na_2O$ — 4—5 %. Фарфор кислотостоек, не разрушается фтороводородной кислотой, тверд, износостоек, имеет высокие прочностные свойства и термостойкость, выдерживает резкое колебание температур (20—1000 °C), имеет низкую пористость. Он применяется для изготовления разнообразных керамических бытовых изделий (чайная и столовая посуда), электроизоляционных изделий, устойчивых к электрическим разрядам и тепловым воздействиям.

Химически стойкий фарфор широко используют для изготовления различных деталей и аппаратов небольшой емкости (до 500 л) и размеров. Из него готовят вакуум-аппараты, сосуды, ванны для плавления металлов, фильтры, центробежные насосы для перекачки кислорода, тигли, чаши, трубы, трубки для термометра. Фарфор применяют также в тех процессах, где требуется высокая степень чистоты получаемых продуктов. Его используют и для внутренней футеровки металлических аппаратов, изготовления насадок абсорбционных башен, шаров для шаровых мельниц.

Химически стойкие вязкие материалы

Для футеровки металлической и другой аппаратуры керамическими и стеклянными блоками, плитками, для получения прочных непрочисляемых швов, изготовления различных сооружений применяют *минеральные вязкие вещества*. Аппараты и изделия, работающие в агрессивных средах, футеруют химически стойкими цементами, содержащими тонкодисперсный кислото- или щелочестойкий наполнитель. Для футеровки аппаратуры, соприкасающейся со щелочными средами, используются цементы, в которых наполнителем служат основные оксиды (CaO , MgO), а для кислотных сред — цементы с наполнителем SiO_2 . При смешении тонко-

дисперсного порошка наполнителя (кварцевого песка, графита, базальта, плавяного диабазы и т. д.) с водным раствором силиката натрия (жидким стеклом) и кремнефторидом натрия, служащим ускорителем твердения, образуются *кислотостойкие цементы*. Цементы устойчивы к концентрированным кислотам (кроме HF и H_2PO_4), менее стойки в воде и разрушаются в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов. Кислотостойкие цементы имеют высокую механическую прочность и адгезию не только к металлам, но и к другим материалам. Их применяют для соединения и скрепления плиток, кирпичей, блоков, создания антикоррозионных прослоек в полах и т. д., соприкасающихся с сильноагрессивными кислотными средами.

В строительстве цементы используют как связующие природных и искусственных материалов-наполнителей — гравия, щебня, кварцевого песка и т. д. Смесь, состоящая из цемента, воды и наполнителей, называется бетонной смесью, а образующееся из нее камневидное тело — бетоном.

Кислотостойкий бетон готовят из силиката натрия, ускорителя твердения Na_2SiF_6 , пылевидного наполнителя (размер частиц от 0,15 до 7 мм) и щебня (размер частиц от 7 до 40 мм). Такой бетон твердеет в течение 5—6 дней. Кислотостойкий бетон разрушается в растворах щелочей, плавниковой кислоты, но устойчив к HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_2PO_4 и к газам Cl_2 , NO_2 , CO_2 , SO_2 . Его используют для сооружения фундаментов под насосы, перекрытий, изготовления крупногабаритных башен, резервуаров, ванн для травления металлов, отстойников, а также для защиты полов от коррозии, футеровки металлических аппаратов.

Бетоны имеют невысокую прочность при растяжении и изгибе. Для устранения этого недостатка бетон армируют стальной арматурой (стержнями или проволокой). Такой материал называют *железобетоном*. Железобетон применяется в жилищном строительстве, при изготовлении труб, ферм для покрытия пролетов, колонн, свай, фундаментов и других балок и т. д.

Армируемый бетон стеклянным волокном, получают *стеклобетон*, используемый в строительстве судов, понтонов. Бетон, получаемый из минерального вяжущего вещества (цементы, гипс и другие), полимеров (натуральных и синтетических каучуки, битумы, поливинилхлорид и другие) и наполнителя, называют *полимербетонами*. Они устойчивы к кислотам, щелочам, растворам солей и газам. Их применяют для покрытия полов в химических производствах, изготовления армированных конструкций, гидроизоляции, при строительстве бетонных дорог, перронов и т. д.

Контрольные вопросы

1. В каких коррозионных средах устойчив каждый из простых и сложных видов пластмасс?
2. Приведите сравнительную характеристику коррозионной стойкости и термостойкости винилпаста, полиэтилена и фторопласта.
3. Какие органические конструкционные материалы применяют в производстве соляной кислоты?
4. Какие органические конструкционные материалы устойчивы в азотной кислоте?

5. Назовите химически стойкие облицовочные резины и эбониты.
6. В каких коррозионных средах применяют графитовые материалы?
7. Какую аппаратуру изготавливают из спаллов?

1.8. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ОТ КОРРОЗИИ

Большинство широко применяемых металлов неустойчивы в окружающей среде и корродируют. Меры противокоррозионной защиты помогают сэкономить миллионы тонн металла и тем самым сокращают расходы на его производство.

Противокоррозионные мероприятия необходимо планировать на стадии проектирования промышленного оборудования. В такие мероприятия входит правильный выбор материала и методов защиты его от коррозии, а также выбор рационального способа изготовления металлоконструкции в противокоррозионном отношении: чтобы не было мест для скопления влаги, было меньше щелей, зазоров, нежелательных контактов металлов и механических напряжений. При соединении узлов металлоконструкции следует отдавать предпочтение сварным соединениям перед вклепными и болтовыми.

Наиболее надежный метод борьбы с коррозией — изготовление аппаратов, машин и другого оборудования из коррозионно-стойких материалов. Однако его не всегда можно использовать в силу экономических, технических и других соображений, например ввиду того, что коррозионно-стойкие материалы имеют низкую пластичность и большую стоимость. На практике большинство изделий готовят из дешевых и доступных материалов с последующей защитой их от коррозии.

В настоящее время для защиты металлов и сплавов от коррозии снижают агрессивность коррозионной среды, применяя защитные покрытия, электрохимическую защиту.

1.8.1. СНИЖЕНИЕ АГРЕССИВНОСТИ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

Этот способ защиты целесообразно применять только при ограниченном объеме коррозионной среды. Защита металла от коррозии достигается либо сниже-

нием концентрации агрессивного компонента, либо введением в коррозионную среду веществ, снижающих скорость коррозии.

Кислород и другие окислители, присутствующие в агрессивной среде, резко увеличивают скорость коррозии. Поэтому при коррозии, идущей с восстановлением кислорода, агрессивная среда подвергается обескислороживанию, или деаэрации. Это достигается кипячением или пропусканием через среду инертных газов, обработкой среды химическими реагентами, связывающими окислители. Такой способ защиты является громоздким и трудоемким, но используется обычно для защиты теплового оборудования.

В кислых средах уменьшение концентрации ионов водорода достигается введением негашеной известки или щелочи:



Наиболее широкое применение находит способ защиты от коррозии путем введения в состав агрессивной среды веществ, снижающих или полностью исключающих коррозионный процесс. Такой способ защиты называется *ингибированием*, а вводимые в среду вещества — *ингибиторами*.

Концентрация водных веществ для снижения скорости коррозии при ингибировании зависит от состава и свойств агрессивной среды, ее температуры и других факторов. Действие ингибитора оценивается степенью защиты Z (в %) и коэффициентом торможения (ингибиторный эффект) γ и определяется по формулам

$$Z = [(K_1 - K_2)/K_1] \cdot 100, \quad \gamma = K_1/K_2,$$

где K_1 и K_2 — скорости коррозии в среде без ингибитора и с ним соответственно, г/(м²·ч).

Ингибиторы, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла, тормозят протекание анодного и катодного процессов электрохимической коррозии, или, образуя экранную пленку, изолируют металл от электролита, или оказывают смешанное замедляющее действие. Они подразделяются на *катодные*, *анодные* и *катодно-анодные*.

Катодные ингибиторы — вещества, тормозящие отдельные стадии катодного процесса. При коррозии в нейтральном растворе, протекающей с восстановлением кислорода, такой ингибитор, например сульфит натрия, должен снижать содержание кислорода в агрессивной среде. К катодным ингибиторам относятся и вещества, сокращающие поверхность катодных участков. Так, при введении в щелочную среду хлорида или сульфата цинка скорость коррозии резко снижается из-за образования нерастворимого гидроксида цинка, который, осевшая на стенках аппарата, препятствует сопряжению раствора с металлом. Кроме того, катодные ингибиторы способны повышать перенапряжение водорода $[As_2O_3, Bi_2(SO_4)_3]$. Такие ингибиторы применяют в процессах коррозии, идущих с выделением водорода.

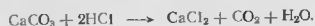
Анодные ингибиторы — вещества, способные образовывать на поверхности металла тонкие ($\sim 0,01$ мкм), чаще всего оксидные, пленки. Пленки тормозят переход ионов металла в раствор. К анодным ингибиторам относятся хроматы, бихроматы, нитриты, фосфаты и др.

Катодно-анодные ингибиторы, например KI, KBr в растворах кислот, тормозят в равной степени анодный и катодный процессы за счет образования на поверхности металла хемосорбционного слоя.

Кроме *неорганических* ингибиторов, рассмотренных выше, применяют и *органические*. К ним относятся органические коллоиды, поверхностно-активные и другие вещества.

Органические ингибиторы снижают скорость коррозии аппаратуры, соприкасающейся с кислотными средами. Адсорбируясь на поверхности металла, органические ингибиторы тормозят разряд ионов водорода, что уменьшает разрушение металла. Органические ингибиторы адсорбируются только поверхностью металла, продукты коррозии их не адсорбируют. Поэтому их применяют, когда надо очистить изделия из металлов и сплавов от оксидов, ржавчины, окалин, которые в присутствии органических ингибиторов легко растворяются при кислотном травлении без заметного разрушения металла. Так, органические ин-

гибиторы широко используют при очистке котельных установок от накипи. Накипь со стенок аппарата растворяют в хлористоводородной кислоте в присутствии ингибитора:



Кроме того, органические ингибиторы применяют при травлении железных труб, для защиты от коррозии холодильных установок, электролизеров, цистерн, резервуаров и т. д.

Для защиты металлов и сплавов на воздухе применяются ингибиторы атмосферной коррозии (*контактные и летучие*).

Контактные ингибиторы — нитрит и беизоат натрия предохраняют черные металлы, хром, никель, цинк, хромат гексаметилендиамина — черные и цветные металлы. Такие ингибиторы используются при консервации деталей и узлов оборудования и механизмов. Ингибиторы наносят на детали, погружая детали в растворы, или вводят ингибиторы в масла и смазки.

Летучие ингибиторы — нитрит дициклогексиламина, карбонат циклогексиламина и другие защищают от коррозии изделия из чугуна, стали, никеля, хрома, алюминия, фосфатированные и оксидированные металлы. Их можно использовать в виде порошка или наносить на упаковочную бумагу, картон, ткань из спиртового раствора; применяют для консервации инструмента и оборудования из черных металлов.

1.8.2. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Защитное покрытие должно быть сплошным, равномерно распределенным по всей поверхности, непроницаемым для окружающей среды, иметь высокую адгезию (прочность сцепления) к металлу, быть твердым и износостойким. Коэффициент теплового расширения покрытия должен быть близким к коэффициенту теплового расширения металла защищаемого изделия.

Применяемые в технике покрытия подразделяются на металлические и неметаллические.

Металлические покрытия

Металлические покрытия наносят на изделия погружением в расплавленный металл (горячий метод), термомеханическим методом (плакирование), распылением (металлизация), диффузионным и гальваническим (см. разд. 2).

В зависимости от применяемого металла покрытия бывают *катодные* и *анодные*. Если изделие покрывается металлом, имеющим более положительный потенциал, чем потенциал защищаемого металла, то такое покрытие называют *катодным*; например, покрытие изделия из стали оловом, медью. При нарушении целостности покрытия коррозия резко возрастает, так как металл изделия становится анодом по отношению к металлу покрытия. Если изделие покрывается металлом, имеющим более отрицательный потенциал, чем потенциал металла защищаемого изделия, то такое покрытие называют *анодным*; например, покрытие стали цинком. Анодное покрытие защищает покрываемый металл при нарушении его целостности, так как металл изделия является катодом по отношению к металлу покрытия. Таким образом, катодное покрытие должно быть сплошным и непроницаемым для агрессивной среды, тогда как к анодному покрытию по сплошности предъявляются менее высокие требования.

Горячий метод

Металлические покрытия горячим методом наносят на изделие или заготовку путем их погружения на несколько секунд в ванну с расплавленным металлом. Этим способом на изделия наносят цинк ($t_{пл} = 419^\circ\text{C}$), олово ($t_{пл} = 232^\circ\text{C}$), свинец ($t_{пл} = 327^\circ\text{C}$), алюминий ($t_{пл} = 658^\circ\text{C}$), т. е. металлы, имеющие низкую температуру плавления. Перед нанесением на изделие покрытия его обрабатывают флюсом, например, состоящим из 55,4 % хлорида аммония, 6 % глицерина, 38,4 % хлорида цинка. Флюс защищает расплав от окисления и, кроме того, удаляет с поверхности оксидные и другие пленки, что улучшает адгезию металла к металлу покрытия.

Горячим методом наносят покрытия на готовые изделия, в основном из стали и чугуна, и на полуфабрикаты из них (листы, трубы, проволоку). Толщина покрытия зависит от назначения изделия, природы металла, температуры, времени выдержки изделия в расплаве и составляет от нескольких микрометров до миллиметров.

Горячий метод нанесения покрытий не обеспечивает получения равномерных по толщине покрытий, поэтому не применяется для защиты изделий с узкими отверстиями, резьбой и изделий больших размеров. При нанесении покрытий большой толщины велик расход цветных металлов.

Плакирование

Термомеханический способ (плакирование) широко используют для защиты от коррозии основного металла или сплава другим металлом (сплавом), устойчивым к воздействию внешней среды. Соединение металлов осуществляют в основном горячей прокаткой, при которой образуется прочное соединение двух металлов за счет взаимной диффузии металлов. Плакированием получают би- и многослойные металлы.

Для плакирования применяют металлы и сплавы, обладающие хорошей свариваемостью: углеродистые, кислотостойкие стали, дюралюмины, сплавы меди и др. В качестве защитного покрытия для плакирования широко используются алюминий, тантал, молибден, титан, никель, нержавеющие стали и др. Толщина плакирующего слоя колеблется от 3 до 60 % толщины защищаемого металла.

Термомеханическим способом защищают от коррозии автоклавы, фасонные изделия, листы, сосуды и др. Плакированные изделия находят применение в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой и других отраслях промышленности.

Металлизация распылением

Металлизация — процесс нанесения расплавленного металла на поверхность изделия сжатым воздухом или инертным газом. Покрытие на изделии образуется

в результате вклинивания и прилипания частиц металла в поры и неровности поверхности. Прочность сцепления покрытия с защищаемым изделием зависит от размера частиц, скорости их полета, деформации при ударе о поверхность. При металлизации получаемое покрытие имеет чешуйчатую структуру и высокую пористость, которую уменьшают увеличением толщины покрытия, шлифованием, полированием или дополнительным нанесением лаков и красок.

Металлизацию в основном применяют для защиты от коррозии крупногабаритных изделий и сооружений, например железнодорожных мостов, газгольдеров, свай, корабельных и морских труб, вулканизационных котлов и мелких изделий, к которым другие методы неприменимы.

Изделия, подвергающиеся воздействию атмосферы или находящиеся в почве, покрываются цинком и алюминием толщиной от 0,05 до 4 мм, а соприкасающиеся с водяным паром, морской атмосферой — алюминием толщиной до 0,3 мм; контактирующие с растворами серной кислоты и ее солей — свинцом.

При металлизации расходуется большое количество металла на угар и распыление, покрытие имеет пористую структуру, неравномерную толщину, низкую адгезию к металлу.

Диффузионная металлизация

Диффузионная металлизация — процесс насыщения поверхности изделий при высокой температуре устойчивыми к агрессивной среде элементами: алюминием, хромом, кремнием, бором. Ее проводят при совместном нагревании изделия и элемента покрытия, который может использоваться как в виде порошка с добавкой хлоридов, так и в виде паров его летучих соединений. При таком совместном нагревании выделяющийся элемент в атомном состоянии диффундирует в поверхностный слой изделия, что обеспечивает хорошее сцепление с защищаемым металлом. Образовавшийся поверхностный слой приобретает устойчивость к газовой коррозии, повышенную твердость и износостойкость.

Алитурование — процесс введения алюминия в поверхность изделий из стали, чугуна, меди. Наиболее часто алитирование проводят в твердой среде нагреванием изделий с порошкообразной смесью, состоящей из алюминия (или ферроалюминия) — 45 %, оксида алюминия — 53 % и хлорида аммония — 2 %.

Алитурованию подвергают прокат, поковки, муфты, котельную арматуру и другие изделия из стали и чугуна. Алитированные изделия устойчивы в газах, содержащих сернистые и другие соединения. Они могут использоваться вместо жаростойких сталей.

Хромирование — процесс насыщения поверхностных слоев изделий из стали или чугуна хромом. Он осуществляется при 1000—1150 °С в течение 20—25 ч в жидкой, газообразной и твердой (порошковой) средах. Наиболее часто используется порошковый метод, при котором применяют порошки, состоящие из хрома или феррохрома и хлорида аммония.

Поверхностный слой изделий после хромирования устойчив ко многим коррозионным средам, так как выделившийся хром с компонентами стали образует твердые растворы и хромистые соединения, а с углеродом и железом — карбидный слой.

Хромированные заготовки подвергаются изгибанию, волочению, штамповке, обработке на прессах, прокатке без нарушения защитных свойств. Полученные изделия широко используются в химической, нефтехимической и других отраслях промышленности, особенно в тех случаях, когда изделия соприкасаются с окислительными средами.

Силицирование — процесс насыщения поверхности изделий из стали или чугуна кремнием. Проводят силицирование с применением порошков (смесь ферросилиция, шамота и хлорида аммония) или газообразных соединений кремния (SiF_4 , SiCl_4) при температуре 1100—1200 °С в течение 10—24 ч. В зависимости от температуры и времени силицирования глубина проникновения выделяющегося кремния ($4\text{Fe} + 3\text{SiCl}_4 \rightarrow 3\text{Si} + 4\text{FeCl}_3$) различна и составляет от 0,8 до 1,0 мм.

Поверхность силицированных изделий тверда, износостойка. Такие изделия устойчивы к воздействию растворов азотной, серной кислот и растворам

их солей, к атмосферной коррозии. Силцированию подвергают стальные трубы, детали насосов для перекачки кислот и солей, арматуру, детали тракторов и автомобилей.

Неметаллические покрытия

Из всех покрытий, применяемых для защиты изделий от коррозии, наиболее распространены *неметаллические*. К ним относятся эмали, лаки и краски, покрытия резиной, пластическими массами, смазкой и др. Особенно широко применяют лакокрасочные покрытия, ассортимент которых превышает 1000 наименований.

Лакокрасочные защитные покрытия

Компонентами лакокрасочных материалов служат пленкообразующие вещества, растворители, пластификаторы, пигменты, наполнители, катализаторы (сиккативы).

Пленкообразующие вещества — это вещества, способные образовывать тонкие прочные пленки. К ним относятся растительные масла, природные и синтетические высокомолекулярные соединения, эфиры целлюлозы, животные клеи, жидкое стекло, декстрины, казеин.

Растворителями пленкообразующих веществ служат спирты (этанол, бутанол), ацетон, бензин, скипидар, толуол, ксилол, этилацетат и др. *Пластификаторы* придают покрытиям требуемую эластичность. К ним относятся касторовое масло, каучуки, дибутилфталат, трикрезилфосфат, хлорированный нафталин и др. Количество пластификаторов, вводимых в смесь, составляет 20—75 % от массы пленкообразующего. *Красители* и *пигменты* вводят для придания определенного цвета покрытию. Красители (органические вещества) растворяются в растворителях и пленкообразователях, а пигменты находятся в них в нерастворимом микродисперсном состоянии (от 0,5 до 5 мкм). В качестве пигментов применяют охру, титановые и цинковые белила, железный сурик, свинцовый и цинковый крои, оксид хрома, порошки металлов и др. Пигменты повышают твердость, изно-

стойкость, водонепроницаемость, механическую прочность пленок.

Наполнители вводят для снижения стоимости покрытия. К ним относятся мел, тальк, каолин, асбестовая пыль, шпатевые материалы и др.

Катализаторы-сиккативы (магниевого и кобальтового соли жирных органических кислот) вводят в состав композиции для ускорения высыхания масляных пленок.

На поверхность изделий лакокрасочные материалы наносят с помощью кисти, путем распыления, окунания, обливания, вальцевания, электростатическим методом.

К лакокрасочным материалам относятся лаки, краски, грунтовки, шпатлевки.

Лаки — растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях. Краски — суспензии пигментов в пленкообразующих веществах. Основной масляных красок служат олифы, эмалевых — лаки. Для получения прочного сцепления покрытия с поверхностью изделия используют *грунтовки*, а для устранения рисок, углублений, изъянов и т. д. — *шпатлевки*, состоящие из пленкообразующего, наполнителей, пигментов.

В зависимости от основных свойств и назначения покрытия подразделяются на водо-, жаро-, атмосферно- и химически стойкие, светотехнические, бактерицидные, токопроводящие, декоративные, светящиеся и др.

Атмосферостойкие покрытия применяют для окраски самолетов, автомобилей, железнодорожных вагонов, мотоциклов, оборудования, приборов и др. Они устойчивы к воздействию кислорода, воды, солнечной радиации и температуры окружающей среды.

Химически стойкие покрытия используют для защиты аппаратуры, оборудования, приборов и т. д. от воздействия кислот, щелочей, растворителей, агрессивных газов. Такие покрытия готовят на основе эпоксидных, полиуретановых, полихлорвиниловых, фенолформальдегидных, фторорганических и других полимеров.

На основе эпоксидных соединений готовят покрытия, устойчивые к воздействию растворов NaOH

(до 25 %) при нагревании (125°C), к хлороводородной (25 %), серной (70 %), ортофосфорной, азотной кислотам, к хлору, хлороформу, бензину и т. д. Они эластичны, влаго- и атмосферостойки, обладают высокими электроизоляционными и механическими свойствами.

Для защиты гальванических ванн, аппаратов химической водоочистки, окраски морских и речных судов применяют покрытия на основе полихлорвинила, сополимеров винилхлорида. Они устойчивы к азотной, хлороводородной, серной, уксусной и другим кислотам, щелочам, маслам и газам, содержащим SO_2 , SO_3 , N_2O_3 , NH_3 , HCl . Хранилища нефти и нефтепродуктов, изделия из магниевых и алюминиевых сплавов, работающие в условиях тропического климата, и другие покрываются лаками, эмалями, грунтовками, шпатлевками, получаемыми на основе полиуретановых соединений. Широко применение находят покрытия на основе фторопластов, фенолоформальдегидных соединений.

Термостойкие покрытия используют для защиты отдельных деталей машин и аппаратов от воздействия повышенных температур (выше 180°C). Покрытия, получаемые на основе кремнийорганических соединений, устойчивы к температуре до 300°C при длительном и до 500—800°C — при кратковременном воздействии. Такую эмаль используют для окрашивания автомобильных радиаторов, calorиферов, вентиляционных и сушильных установок, арматуры химических заводов.

Краски, препятствующие обрастанию судов раковинами, готовят на основе перхлорвинилового смолы или с использованием сополимеров винилхлорида с винилацетатом путем введения в их состав соединений меди, ртути и мышьяка.

Покрытия полимерами

Металлоконструкции и различные аппараты и изделия предохраняют от коррозии, покрывая их термостойкими полимерами (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, эпоксицидные соединения, фторопласты, полиамиды, поливинилбутираль и др.). Полимеры на защищаемую поверхность наносят в виде

листовых материалов, суспензии, мелкодисперсных порошков или растворов различными способами — газовым и вихревым напылением, приклеиванием и т. д.

При газовом напылении порошок полиэтилена наносят на грунт из поливинилбутиральных лаков на нагретую до 160°C поверхность, а при вихревом способе — на поверхность, нагретую до 250—350°C. Полиэтилен расплавляется на ней, образуя сплошное полимерное покрытие. Пленки полиамидов, нанесенные газовым или вихревым напылением, имеют высокую адгезию к металлу, прочность, устойчивы ко многим агрессивным средам.

Покрытия из фторопласта-3 устойчивы к кислотам, растворам солей, поэтому их применяют для защиты аппаратуры при производстве хлорпроизводных и аппаратуры для хранения особо чистых материалов.

Пленки из фторопласта-4 устойчивы к морской воде, к растворам щелочей, минеральным кислотам, кроме олеума и концентрированной азотной кислоты. Они имеют хорошие электроизоляционные и механические свойства. Высокую химическую стойкость к кислотам и щелочам имеют хлоркаучуковые покрытия.

Полимеры широко используются для футеровки емкостей и реакторов по способу свободного вклада, т. е. приклеиванием или приваркой листов полимерных материалов к внутренней поверхности защищаемых изделий.

Гуммирование

Защита от коррозии химических аппаратов, трубопроводов, емкостей для перевозки и хранения химических продуктов резиной или эбонитом называется *гуммированием*. Аппараты, подвергающиеся сотрясениям, ударам, резким колебаниям температур, гуммируются мягкими резинами, содержащими от 2 до 4 % серы, а аппараты, работающие при постоянной температуре и не подвергающиеся механическим воздействиям, — твердыми резинами (эбонитами). Применяют и комбинированные футеровки из резины и эбонита.

Нанесение покрытий производится путем облицовки поверхности изделий сырой резиновой смесью, которую прикатывают валиками, а затем вулканизуют. Для гуммирования чаще всего применяют резины и эбониты, получаемые на основе натурального, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, бутилкаучука, хлоропреновых и фторсодержащих каучуков. Такие покрытия устойчивы к хлороводородной, фтороводородной, уксусной, лимонной кислотам любой концентрации до температуры 65°C, к щелочам, нейтральным растворам солей, к 50 %-ой серной и 75 %-ой фосфорной кислотам, но они разрушаются сильными окислителями (азотной, концентрированной серной кислотами).

Покрyтия смазками и пастами

Защитные смазки и пасты имеют ряд преимуществ перед другими покрытиями. Они легко наносятся на поверхность изделий, легко удаляются с нее и являются недорогими. Применяют эти покрытия для предохранения металлических изделий при хранении в закрытых помещениях и на открытых площадках, а некоторые смазки предохраняют изделия и во влажной атмосфере при наличии в ней CO_2 , SO_2 и других газов.

Механизм защитного действия смазок состоит в создании на поверхности изделия тонкого защитного слоя, препятствующего проникновению агрессивной среды к поверхности металла.

Жидкие смазки получают на основе минеральных масел (авиационного, трансформаторного, машинного и других) с введением в их состав других добавок (парафина, мыла, жирных кислот, нитрита натрия и др.). Например, смазка К-17 содержит девять компонентов, каждый из которых выполняет определенные функции.

Защитные пасты получают из суспензий минерального воска (церефина), парафина, каучука, полизобутилена в уайт-спирите. Их наносят на изделие тампоном, распылением. Для предохранения поверхности изделия от плесени в состав паст вводят фунгициды.

1.8.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Электрохимическая защита состоит в катодной или анодной поляризации защищаемой конструкции. Она осуществляется присоединением к конструкции извне источника постоянного тока или постороннего электрода — протектора. Электрохимическую защиту подразделяют на *катодную* и *анодную*.

Катодная защита применяется для предохранения металлических изделий, находящихся в почве, морской воде, а также для защиты аппаратуры химических и других заводов (холодильники, конденсаторы, теплообменники и др.), хранилищ нефти и др. Она осуществляется присоединением металлоконструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока или к металлу с более отрицательным потенциалом (*анодный протектор*). Такое присоединение превращает металлоконструкцию в катод и тем самым предохраняет металл от разрушения. При катодной защите с помощью источника постоянного внешнего тока (рис. 22) в качестве вспомогательного электрода (анода) используют нерастворимые материалы (графит, уголь) или растворяющийся металлический лом (рельсы, старые трубы и т. д.), который периодически нужно возобновлять.

При использовании анодного протектора создается гальванический элемент, в котором металлоконструкция является катодом, а протектор — растворимым анодом (рис. 23). В качестве протектора ис-

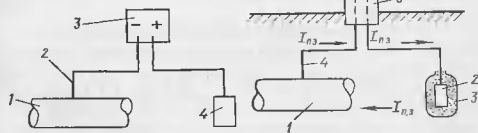


Рис. 22. Схема катодной защиты внешним током:

1 — трубы с покрытием; 2 — соединительные провода; 3 — источник постоянного тока; 4 — анод

Рис. 23. Схема катодной протекторной защиты:

1 — стальная конструкция; 2 — протектор; 3 — наполнитель; 4 — электрический контакт с конструкцией; 5 — контрольно-измерительный вывод ($I_{пр}$ — ток протекторной защиты)

пользуют магний, цинк и их сплавы. Протектор работает эффективно, если переходное сопротивление между ним и коррозионной средой невелико. При защите изделия, лежащего в почве, протектор помещают в наполнитель — смесь неорганических солей с глиной, понижаящих переходное сопротивление. Площадь протектора должна составлять 0,2—0,5 % от площади защищаемой конструкции.

Эффективность катодной защиты оценивают по защитному эффекту Z (в %) и коэффициенту защитного действия K . Защитный эффект Z определяют по формуле

$$Z = [(K_1 - K_2)/K_1] 100,$$

где K_1 — скорость коррозии металла без электрозащиты и K_2 с электрозащитой соответственно, г/(м²·ч).

Коэффициент защитного действия K равен

$$K = (\Delta m_1 - \Delta m_2)/i_{\text{к}}$$

где Δm_1 и Δm_2 — убыль массы металла без электрозащиты и с ней соответственно, г/м²; $i_{\text{к}}$ — плотность катодного тока, А/м².

Эффективность катодной защиты возрастает, если ее применять совместно с защитными покрытиями, например с нанесением битумного покрытия на трубопроводы.

При использовании катодной защиты, особенно с помощью внешнего источника постоянного тока, можно обеспечить полную защиту металлоконструкций от коррозии, т. е. достичь $Z = 100$ %. Для этого нужно, чтобы потенциал защищаемого металла был равен равновесному.

Анодная защита применяется для защиты аппаратуры, изготовленной из нержавеющей и углеродистых сталей, титана, циркония и т. д., при работе в сильно агрессивных средах. Ее используют также часто с целью снижения загрязнений агрессивной среды продуктами коррозии.

Анодная защита применяется только в тех случаях, когда металл или сплав способны перейти в пассивное состояние. Анодная защита осуществляется присоединением защищаемого изделия к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока или к металлу с более положительным потенциалом (*катодный протектор*). При этом потенциал

защищаемого металла должен сместиться в область устойчивого пассивного состояния (см. рис. 6).

Катоды, используемые при анодной защите от внешнего источника тока, должны иметь высокую устойчивость в коррозионной среде. Выбор материала катода определяется характером среды. Помимо платины, применяют хромоникелевые стали (для кислот), кремнистый чугун (для растворов неорганических солей, серной кислоты), никель (для щелочных сред).

В качестве катодного протектора можно использовать такие материалы, как углеграфит, диоксид марганца, магнетит, диоксид свинца, имеющие весьма положительный потенциал. Скорость коррозии при анодной защите может быть снижена до минимальной величины, соответствующей току полной пассивации (см. рис. 6), но никогда не уменьшается до нуля, как в случае катодной защиты.

Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию методов защиты металлов от коррозии.
2. Что такое ингибиторы коррозии? Механизм действия анодных и катодных ингибиторов коррозии?
3. Какие Вы знаете методы нанесения металлических покрытий?
4. Назовите неметаллические защитные покрытия и области их применения.
5. В каких коррозионных средах применяют катодную защиту металлов — протекторную и внешним током?
6. Когда применяют анодную защиту внешним током?
7. Приведите примеры комбинированных методов защиты.

1.9. КОРРОЗИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕХОВ ПРОИЗВОДСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИСТОЧНИКОВ ТОКА

1.9.1. КОРРОЗИЯ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ХЛОРА И ЩЕЛОЧИ

Оборудование производства хлора и других хлорсодержащих продуктов подвергается наибольшей коррозии из-за высокой коррозионной активности технологических сред, обусловленной в основном присутствием хлора. Предупреждение коррозии или защита

от нее необходимы для продления срока службы аппаратуры и оборудования, снижения загазованности токсичными веществами атмосферы цехов, а также для уменьшения загрязнения электролитов продуктами коррозии.

В хлорной промышленности имеется ряд конструктивно сложных объектов для защиты от коррозии. К ним относятся оборудование и коммуникации, контактирующие с абразивной хлороводородной кислотой (кислотой, загрязненной органическими соединениями), реакторы высокотемпературного хлорирования, биполярные электролизеры с высоким напряжением на клеммах (более 100 В). В последнем случае наряду с высокой агрессивностью могут возникать токи утечки, что приводит к снижению выхода полезных продуктов и к дополнительному коррозионному разрушению оборудования.

Сухой хлор до 100°C практически не реагирует с большинством металлов и конструкционных материалов, за исключением титана, однако в присутствии влаги он становится весьма агрессивным. Это объясняется тем, что при растворении в воде хлор гидролизуетс с образованием высокоактивных хлороводородной и хлорноватистой кислот:



Коррозия металлов и сплавов во влажном хлоре протекает интенсивно даже при температурах, превышающих точку росы, так как продукты коррозии гигроскопичны.

В промышленном масштабе хлор и щелочь получают электролизом водного раствора хлорида натрия (поваренной соли). Процесс состоит из приготовления и очистки раствора хлорида натрия (рассола), электролиза, охлаждения, сушки, ожигения хлора и упаривания раствора едкого натра. Перед электролизом раствор NaCl подвергается очистке от примесей кальция, магния, железа и механических взвесей.

Хлорид натрия относится к коррозионно-активным средам, в особенности при повышенных температурах. В контакте с растворами NaCl углеродистая сталь подвержена общей коррозии, нержавеющей хромоникелевые и хромоникельмолибденовые

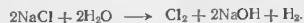
стали — питтингу и коррозионному растрескиванию уже при температуре 50—70°C. В этих условиях титан не подвержен коррозии вплоть до 120°C, но вследствие его острой дефицитности он применяется только для изготовления подогревателей и выпарных установок.

Скорость и характер коррозии в растворах хлорида натрия зависят от химического состава, структуры и состояния поверхности металла, концентрации, температуры, pH раствора, времени воздействия. С увеличением концентрации NaCl и температуры скорость коррозии повышается. Коррозионное действие рассола на углеродистую сталь возрастает при перемешивании воздухом.

Основным конструкционным материалом на стадиях подземного растворения соли, транспортировки и хранения сырого рассола являются углеродистые стали и чугун. Аппаратуру для очищенного рассола изготовляют из стали или бетона и защищают неметаллическими штучными силикатными материалами (плитки из диабазы и керамики), гуммировочными материалами, эпоксидами и фенольными смолами. Трубопроводы изготавливают из полиэтилена, полипропилена и винилпласта; теплообменники для подогревания очищенного рассола перед подачей на электролиз — из нержавеющей стали или титана.

Зарубежные фирмы для аппаратурного оформления производства хлора и каустической соды широко используют наряду с металлами оборудование и трубопроводы из стеклопластика, который обеспечивает более длительный срок службы изделий — до 4—10 лет. В нашей стране пошли по пути применения как стеклопластика, так и хлорированного поливинилхлорида и других полимерных материалов.

В процессе электролиза хлорида натрия образуются три ценных продукта — хлор, щелочь и водород:



Есть три способа электрохимического получения хлора и щелочи. *Первый способ* осуществляется в электролизере с диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространства с применением твердого като-

да. Электролиз проводится при температуре 90—95 °С. Полученный из анолита хлор поступает на охлаждение, осушку и ожигание. Образующаяся в катодном пространстве электролитическая щелочь, содержащая 120—140 г/л NaOH, 160—220 г/л NaCl и 0,3 г/л NaClO₂, направляется на выпарку.

Основными частями диафрагменного электролизера являются корпус-катод (катодный комплект), днище со встроеными в него анодами (анодный комплект) и крышка. Корпус изготавливается из углеродистой стали, внутри него устанавливается гребенчатая сетка из стальной проволоки, на которую наносится асбестовая диафрагма.

Корпус-катод и сетка благодаря катодной поляризации мало корродируют. Анодный комплект изготавливают из титана с нанесенными на поверхность электрода оксидами некоторых металлов. Наибольшее распространение получили титановые аноды с оксидно-рутениевым покрытием (ОРТА). Крышки электролизера выполняются из кислотоупорного бетона, стеклопластика, титана или углеродистой стали с покрытием эбонитом. В качестве материала для анодов на устаревших электролизерах используется графит.

На анодах, в особенности на ОРТА, перенапряжением выделения хлора меньше, чем кислорода, поэтому на них в основном выделяется хлор. В контакте с влажным хлором, кислородом, хлористоводородной и хлорноватистой кислотами эти аноды обладают достаточно высокой химической стойкостью.

Хлор из электролизеров, насыщенный влагой, через трубопроводы из титана, фаялита, фарфора, фторопласта или гуммированной стали направляется на осушку с целью снижения его коррозионной активности. Окончательная осушка осуществляется концентрированной (87—98 %) серной кислотой в стальных абсорберах, гуммированных или футерованных полиизобутиленом, защищенных дополнительно кислотоупорным кирпичном или диабазовой плиткой. При этом влажность хлора снижается до 0,05—0,002 %, что позволяет использовать оборудование из незащищенной углеродистой стали на стадиях компримирования, сжижения, хранения и транспортировки жидкого и газообразного хлора.

С целью концентрирования электролитических щелоков, образующихся в процессе диафрагменного электролиза, их подвергают упариванию до 42—50 % в выпарных аппаратах при 95—135 °С.

Железо и углеродистые стали в холодных растворах щелочи проявляют удовлетворительную коррозионную стойкость благодаря образованию гидроксидных пленок, обладающих защитными свойствами. В концентрированных растворах NaOH при повышенных температурах углеродистые стали склонны к коррозионному растрескиванию. Присутствие хлоридов и хлората в электролитических щелоках усиливает их коррозионную активность. Легирование сталей хромом, никелем и молибденом способствует заметному повышению пассивного состояния сплавов в широком интервале температур и концентраций щелоков.

В качестве конструкционных материалов, используемых для изготовления выпарных аппаратов на различных стадиях концентрирования щелоков, используют хромоникелевые стали марки 12Х18Н10Т и хромистые стали, содержащие 20—28 % хрома.

Перспективным является применение менее дефицитной экономно легированной никелем стали 08Х22Н6Т, более коррозионно-стойкой (в 3—4 раза) благодаря пассивированию ее в хлоратсодержащих электрощелоках.

Второй способ электролиза хлорида натрия — мембранный только начали применять в промышленности. Существенным его отличием от диафрагменного является замена диафрагмы тонкой полимерной мембраной, разделяющей анодное и катодное пространство. Мембрана, обладая ионной проводимостью, создает надежный диффузионный барьер между анолитом и католитом. Два циркуляционных контура обеспечивают протекание через электролизер равных по составу растворов. В анодном пространстве подается раствор хлорида натрия. Требования к очистке соли для этого способа электролиза значительно выше, чем при диафрагменном. В процессе электролиза раствор обедняется за счет разряда на поверхности анода анионов хлора и миграции через мембрану катионов натрия. В катодном пространстве циркулирует раствор щелока. За счет миг-

рации катионов через мембрану и электродной реакции восстановления ионов гидроксона катодит обогащается катионами натрия и анионами гидроксила, т. е. увеличивается концентрация щелочи.

Мембранная технология более прогрессивна, так как позволяет получать концентрированные (до 60 %) растворы щелочи, не загрязненные хлоридами и хлоратами. В настоящее время она находится в стадии широкого промышленного внедрения, которое сдерживается дефицитностью мембран. Наибольшую опасность для мембранных производств представляют токи утечки, вызывающие коррозию металлических коммуникаций и отдельных частей электролизеров. Наиболее эффективными средствами предотвращения коррозии является использование трубопроводов из стеклопластика, фторопласта и полипропилена, а также установка на анодно-поляризованных металлических частях электролизеров специальных электродов с низким перепадом напряжения анодной реакции.

Для изготовления оборудования при выпарке мембранной электрощелочи применяется нержавеющая сталь 06ХН28МДТ, тогда как зарубежные фирмы применяют дефицитный никель.

Третий способ получения хлора и щелочи — электролиз с ртутным катодом — осуществляется в два этапа:

- 1) электролиз насыщенного раствора хлорида натрия на ртутном катоде и выделением хлора на графитовом или оксидно-рутевиевом аноде;
- 2) разложение амальгамы натрия с образованием щелочи.

Эти две стадии процесса проводят в двух различных аппаратах: электролизере и разлагателе. Электролизер изготавливают из углеродистой стали, и все внутренние стенки, крышка, карманы защищают эбоитом. Для уплотнительных устройств применяют химически стойкие герметики, резины, фторопласт-4 и др. Разлагатель амальгамы выполняют из углеродистой стали. При этом наиболее уязвимыми местами для коррозии являются сварные швы, которые в первую очередь разрушаются при воздействии горячего раствора щелочи.

Большую опасность представляет коррозия из-за утечки тока по трубопроводам вследствие хорошей электропроводности растворов щелочи и хлорида натрия. В цехе этому виду коррозии подвергаются аппараты, трубопроводы, арматура железобетонных строительных конструкций. Для снижения коррозионного разрушения следует наблюдать за исправностью изоляторов, защищать металлические трубопроводы резиной, эбоитом, фторопластом-4.

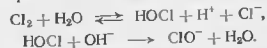
Для охлаждения влажного хлора и хлорной воды в последнее время успешно применяют холодильники из титана вместо графитовых теплообменников, имеющих пониженную стойкость.

В настоящее время одним из основных видов защиты оборудования в хлорной промышленности является гуммирование. Для этой цели применяют эбоиты и полуэбоиты ИРП-1213, ИРП-1212 на основе натурального каучука и ИРП-1394 и ИРП-1626 на основе искусственного каучука СКИ-3.

1.9.2. КОРРОЗИЯ АППАРАТУР В ПРОИЗВОДСТВЕ ГИПОХЛОРИТОВ И ХЛОРАТОВ

Гипохлорит натрия NaClO — соль хлорноватистой кислоты — энергичный окислитель, широко применяется в качестве отбеливателя в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. В последнее время потребление гипохлорита возросло в связи с использованием его при хлорировании питьевой воды, очистке сточных вод и токсичных агрессивных сред.

Наряду с химический, который особенно перспективен при использовании разбавленных растворов NaCl или морской воды. Гипохлорит образуется при электролизе NaCl без диафрагмы. Выделяющийся на аноде хлор растворяется в электролите и, взаимодействуя с образующимся у катода NaOH , дает гипохлорит натрия:



Анионы гипохлорита ClO^- окисляются на аноде с образованием хлората:



Гипохлорит натрия является сильным коррозионным агентом, поэтому алюминий и его сплавы, углеродистые и нержавеющие стали не пригодны для изготовления оборудования. Более устойчивы хромоникельмолибденовые стали, особенно при добавлении к гипохлориту ~0,25 % силиката натрия в качестве ингибитора. Никель, никельмедные и никельхромовые сплавы пригодны для изготовления аппаратуры, соприкасающейся с разбавленными растворами гипохлорита натрия. Наиболее коррозионно-стойкими в растворах гипохлорита натрия независимо от концентрации являются титан и его сплавы. Высокой химической стойкостью обладают такие конструкционные и защитные материалы, как кислотоупорная керамическая плитка, фарфор, полиэтилен, полипропилен, фторопласт-4, эбониты, резины и др.

Хлораты калия и натрия — соли хлорноватой кислоты НСЮ_3 — весьма устойчивы в обычных условиях, водные растворы их не агрессивны по отношению к большинству металлических и неметаллических материалов. В контакте с горячими растворами углеродистая сталь корродирует на границе раздела фаз раствор — пар. При этом наблюдается местное подкисление раствора и восстановление СЮ_3^- с образованием коррозионно-активных газов — хлора и диоксида хлора.

Для получения хлората натрия используется электрохимический метод. В электролизере без диафрагмы на графитовых анодах происходит окисление СЮ^- до СЮ_3^- . Независимо от способа получения хлоратов в состав раствора, находящегося в контакте с технологическим оборудованием, входят хлориды и гипохлорит, и эти смеси еще более агрессивны, чем отдельные компоненты.

Коррозионная активность хлорид-хлоратных растворов повышается с увеличением концентрации, температуры, кислотности и особенно в присутствии даже небольшого количества гипохлорита.

Для изготовления оборудования производства хлоратов пригоден чистый титан ВТ1 и сплав ОТ4 (содержащий 2—3 % алюминия и 1—2 % марганца). Коррозионно-стойкой в хлорид-хлоратных растворах является также латунь ЛН-65-5 (содержащая 5 % никеля).

В качестве защитных и конструктивных материалов применяются фторопласт-4, полиэтилен, винилпласт, полубониты, эпоксидные смолы и др.

1.9.3. КОРРОЗИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Для многих современных машин и аппаратов требуются автономные источники электрической энергии. Ими служат химические источники тока (ХИТ), производство которых стало важной отраслью электрохимической промышленности.

Химические источники тока — устройства, в которых химическая энергия окислительно-восстановительных реакций превращается в электрическую. Составляют из одного или нескольких гальванических элементов.

Основа гальванического элемента — электроды, на одном из которых происходит окислительная реакция, а на другом восстановительная. Электроды пространственно разделены и контактируют только через слой электролита. Разность потенциалов, которая возникает на электродах, составляет э. д. с. гальванического элемента.

На отрицательном электроде (аноде) восстановитель окисляется, высвобождающиеся электроны по внешней цепи переходят к положительному электроду (катоде) и участвуют в восстановлении окислителя. Из-за омического падения напряжения и электродной поляризации разрядное напряжение гальванического элемента несколько меньше его э. д. с.

ХИТ подразделяются на первичные (одноразового использования), аккумуляторы (многократного использования) и топливные элементы (с непрерывной подачей реагентов). Аккумуляторы бывают кислотные — свинцовые и щелочные (железоникелевые, кадмийникелевые и серебряноцинковые). ХИТ должны отвечать следующим требованиям: иметь достаточно большую э. д. с., не сильно поляризоваться при разряде, т. е. отдавать большие токи, иметь малый саморазряд, обладать высокими удельными характеристиками (запасом энергии и мощностью на единицу массы и объема) и др. Аккумуляторы должны иметь большой срок службы. Для создания

ХИТ с наибольшей э. д. с. в качестве электродов следует использовать материалы, которые имеют максимально отличающиеся стандартные потенциалы. Теоретически таких систем может быть очень много, но на практике создано всего два-три десятка элементов.

Наиболее отрицательные потенциалы имеют щелочные металлы (калий, натрий, литий). Однако их можно применять только в неводных электролитах или в расплавах, так как они слишком бурно реагируют с водными растворами. Наиболее положительные потенциалы имеют оксиды некоторых металлов, а также фтор и хлор. В выпускаемых промышленностью ХИТ отрицательными электродами обычно служат цинк, свинец, кадмий, железо, положительными электродами — оксиды серебра, свинца, марганца, ртути и гидроксид никеля.

Электроды многих ХИТ содержат активную массу, которая состоит из активного вещества (окислитель или восстановитель), участвующего в электродной реакции, а также добавок, повышающих электропроводность, связующих веществ, ингибиторов коррозии и др. Важную роль играет выбор конструктивных материалов для ХИТ, которые должны иметь высокую коррозионную стойкость в контакте с активными массами и электролитом, необходимые механические свойства, электропроводность и др. Корпуса ХИТ изготавливают из стали или различных диэлектриков. Однако для свинцовых кислотных аккумуляторов невозможно применение даже коррозионно-стойких нержавеющей сталей из-за резкого усиления саморазряда свинцового электрода. Их корпуса изготавливают из эбонита, полипропилена, стекла и др.

Положительные при заряде электроды аккумуляторов должны находиться в пассивном состоянии (т. е. при анодной поляризации до высоких потенциалов), поэтому для кислотных аккумуляторов выбирается свинец и его сплавы, для щелочных — никелированная сталь или спеченный никелевый порошок.

Требования к отрицательным электродам менее жесткие, однако необходимо снижать влияние материала электрода на его саморазряд — потерю емко-

сти ХИТ в результате протекания самопроизвольных процессов.

При работе свинцовых аккумуляторов свинец подвергается коррозии в местах контакта с PbO_2 и кислотой. Кроме того, при заряде обнаженный участок электрода — решетки может окислиться до оксида PbO , который взаимодействует с H_2SO_4 с образованием $PbSO_4$, а также с атомным кислородом, выделяющимся в конце заряда, с образованием PbO_2 . Диоксид свинца имеет большой удельный объем, чем свинец, что может вызывать деформацию решеток. Все эти нежелательные процессы могут нарушать контакт решетки с активной массой, а в итоге привести к снижению емкости и ресурса аккумулятора.

Для устранения причин коррозии при изготовлении решеток применяют свинец с добавкой As , Sb , Ag . Наилучший по составу сплав содержит 3—5 % Sb и 0,1—0,3 % As .

Основными стадиями производства кислотных свинцовых аккумуляторов являются следующие: а) отливка решеток, поверхностных пластины и других деталей из свинцово-сурьмяного сплава; б) получение свинцового порошка и приготовление пасты; в) нанесение пасты, цементация и сушка пластины; г) формирование электродов; д) сборка аккумуляторов.

Наиболее агрессивными в коррозионном отношении являются операции, связанные с использованием серной кислоты. Это прежде всего операции приготовления паст, ее намазки с последующей цементацией и сушкой пластины, а также операции формирования пластины под током в 10—20 % -ном растворе серной кислоты с добавкой 10—15 г/л перхлората калия.

Осуществление всех этих операций возможно только в оборудовании из кислотостойкого материала. Во многих случаях емкости изготавливают из эбонита, отдельные детали — из свинца, специальных пластмасс или стекловолокна. В процессе формирования электродов бурно выделяются газы, которые увлекают в воздух капельки серной кислоты. Добавление пенообразователей в электролит (на поверхность создается слой пены) позволяет уменьшить выделение тумана серной кислоты, благодаря

чему снижается агрессивность атмосферы в цехе и улучшаются условия труда.

При изготовлении щелочных никель-железного и никель-кадмиевого аккумуляторов выполняются следующие операции: а) приготовление активной массы для положительного электрода; б) приготовление массы для отрицательного электрода; в) изготовленные электроды; г) сборка аккумуляторов.

Приготовление оксидо-никелевой активной массы для положительных электродов и железной активной массы для отрицательных электродов состоит из нескольких стадий. Процесс начинается с получения гидроксида никеля (II) и железа путем взаимодействия соответствующих солей с 20—26 %-ным раствором щелочи. Эту операцию проводят в цилиндрических реакторах из нержавеющей стали, которая в плане устойчива в таких средах.

Корпуса аккумуляторов, а также стальную ленту применяемую для изготовления ламелей, с целью защиты от коррозии покрывают никелем. В качестве сепараторов используют эбонитовые или винилпластовые палочки, разделяющие разноименные пластины. Формирование аккумуляторов осуществляют путем пропускания тока в один или несколько циклов заряд — разряд. Электродит состоит из раствора КОН и 4—15 % гидроксида лития.

Контрольные вопросы

1. Чем определяется высокая коррозионная активность технологических сред в производстве хлора, щелочи и других хлорсодержащих продуктов?
2. Какие материалы применяются для защиты от коррозии аппаратов на стадии приготовления, очистки и транспортировки рассола (раствора хлорида натрия)?
3. Какие конструкционные и футеровочные материалы применяются для защиты от коррозии оборудования при осушке хлора и выпаривании растворов щелочи?
4. Какие способы предотвращения коррозии оборудования используются в производстве хлора и щелочи вследствие возникновения токов утечки?
5. Назовите материалы, наиболее устойчивые к коррозии в растворах гипохлорита и хлората натрия и калия.
6. Какие требования предъявляются при выборе конструкционных материалов для изготовления химических источников тока?
7. Объясните причины появления коррозии при изготовлении и эксплуатации свинцовых аккумуляторов.
8. Какие способы защиты от коррозии применяются в производстве щелочных аккумуляторов?

2. Гальваностегия

2.1. ОСНОВЫ ГАЛЬВАНОСТЕГИИ

Гальванотехника — нанесение металлических покрытий на поверхности изделий методом электроосаждения. Катодом служит покрываемое изделие. Гальванотехника включает *гальваностегию* (нанесение тонких покрытий, прочно сцепленных с покрываемым металлом) и *гальванопластику* — (получение сравнительно толстых, легко отделяющихся слоев). Гальванопластика позволяет получать точные копии с различных предметов.

По сравнению с другими методами нанесения покрытий металлами (горячим, термодиффузионным, распыления и др.) электроосаждение имеет ряд преимуществ и позволяет регулировать толщину слоя, экономно расходовать цветные металлы, получать покрытия с необходимыми физико-химическими и механическими свойствами. Этот метод незаменим при покрытии металлами с высокой температурой плавления, такими, как хром, никель, медь, серебро, платина, железо.

2.1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОКРЫТИЙ И ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

Покрытия металлами и сплавами в зависимости от свойств и назначения можно разделить на несколько групп.

1. *Защитные покрытия*, предназначенные для защиты изделия от коррозии. По характеру защиты от коррозии они могут быть анодными или катодными.

К анодным покрытиям по отношению к стали относятся цинковые и в некоторых условиях кадмиевые. Катодные покрытия образует большинство металлов: олово, свинец, никель, хром и их сплавы. На рис. 24 приведена схема коррозии железа с защитными покрытиями. В агрессивной среде начинает корродировать анодное покрытие — цинк, так как его потенциал имеет более отрицательное значение по сравнению с потенциалом металла основы — же-

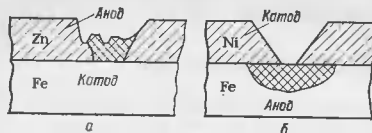


Рис. 24. Схема коррозии изделий из стали, защищенных анодным (а) и катодным (б) покрытиями

леза; Zn является по отношению к Fe анодом. Разрушаясь цинк электрохимически (анодно) защищает железо или сталь, причем тем дольше, чем больше толщина покрытия.

В аналогичных условиях катодное покрытие — никель имеет потенциал по отношению к железу более положительный, т. е. в этом случае разрушению будет подвергаться основной металл (железо), и тем в большей степени, чем выше пористость никелевого покрытия.

2. *Специальные металлические покрытия* наносятся с целью повышения износостойкости, жаростойкости, улучшения антифрикционных, оптических и других свойств поверхности.

3. *Функциональные покрытия* служат для обеспечения определенных служебных характеристик, без которых изделие не может выполнить своего основного назначения. Их применяют при изготовлении различных запоминающих устройств ЭВМ, печатных плат, полупроводниковых приборов. Они служат для придания определенных магнитных или полупроводниковых свойств, сочетания высокой электропроводности, паяемости и коррозионной стойкости, защиты от электронной эмиссии, улучшения сцепления резины с различными металлами при прессовании и т. д.

4. *Композиционные электрохимические покрытия* (КЭП) представляют собой осадки металлов (никеля, меди, хрома, железа и др.), содержащие диспергированные (0,1—1,0 мкм) частицы до 10% (масс.) токопроводящих материалов, — нитридов, боридов, корунда, каолина, оксида кремния и др. Композиционные электрохимические покрытия обладают повышенными твердостью, износостойкостью и проти-

вокоррозионными свойствами. Чаще всего КЭП получают из суспензий, представляющих собой электролит с добавкой высокодисперсной твердой фазы (порошка) в количестве 50—200 кг/м³.

5. *Химические покрытия*, получаемые методом электрокаталитического восстановления металлов из раствора без наложения электрического тока. Такие способы разработаны для осаждения меди, никеля, олова, серебра, золота и др. металлов. В качестве восстановителей применяют гипофосфит натрия NaH_2PO_2 , боргидрид натрия NaBH_4 , формальдегид и др. Главным преимуществом этого метода является возможность получения равномерного покрытия на поверхности сложного профиля.

Защитная способность металлических покрытий и другие физико-химические и механические свойства их во многом зависят от структуры электроосажденных осадков, характеризуемой размером, формой и взаимным расположением кристаллов. В гальваностегии необходимо получать мелкокристаллические осадки, в которых невооруженным глазом нельзя различить отдельные кристаллы. Такие осадки обычно более плотные, компактные и менее пористые. С увеличением толщины покрытия пористость уменьшается за счет перекрывания пор последующими слоями металла, поэтому толщина покрытия должна быть такой, чтобы оно было в целом беспористым или с минимальным количеством пор. Покрытие должно иметь прочное сцепление с основным металлом и не отслаиваться при механическом воздействии.

Важна не только толщина покрытия, но и равномерность распределения его по рельефу изделия, так как в местах, где толщина осадка недостаточна, коррозионные процессы развиваются быстрее.

Минимальная толщина покрытия, обеспечивающая требуемую защитную способность и другие специальные его свойства, устанавливается в каждом конкретном случае с учетом условий эксплуатации изделия. Параметры коррозионной агрессивности атмосферы определяют в соответствии с ГОСТ 9.039—74 путем расчета общего увлажнения поверхности на основе средних годовых (за 25—30 лет) климатологических характеристик температуры, отно-

сительной влажности воздуха, солнечной радиации, количества осадков и т. д.

Кроме того, учитывается концентрация в атмосфере коррозионно-активных агентов — сернистого газа, хлоридов и аммиака. Установлены восемь групп условий эксплуатации по ГОСТ 15150—69, в зависимости от которых выбираются виды и толщины покрытий в соответствии с ГОСТ 9.303—84.

2.1.2. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Процесс образования новой фазы при электроосаждении металлов (электрокристаллизация), имея много общего с процессом образования кристаллов в жидкости, паровой фазе или в расплаве, вместе с тем отличается рядом особенностей, вызванных наложением внешнего электрического поля.

Образование новой фазы и границы раздела фаз сопровождается увеличением энергии Гиббса и затратой определенной работы. При этом система должна быть переведена из равновесного состояния в неравновесное с более высокими значениями давления пара p или концентрации c . Возникает пересыщение системы, при котором становится возможным образование устойчивых в данных условиях кристаллических зародышей.

Процесс электрокристаллизации состоит из нескольких стадий: 1) перенос иона из объема электролита к поверхности электрода; 2) собственно электрохимическая реакция (разряд ионов) с образованием адсорбированных атомов (ад-атомов); 3) диффузия ад-атомов по поверхности электрода к местам роста и построения кристаллической решетки (образование двух- и трехмерных зародышей).

Скорость процесса электрокристаллизации определяется наиболее медленной стадией, ею может быть в зависимости от природы металла и условий электрокристаллизации любая из указанных стадий. На первой стадии может возникнуть концентрационное перенапряжение (торможение) вследствие замедленной доставки разряжающихся ионов к катоду. На второй стадии в связи с затруднением переноса заряда возникает электрохимическое перенапряже-

ние, а на третьей стадии — кристаллизационное перенапряжение из-за трудностей, связанных с построением кристаллической решетки (замедленная диффузия ад-атомов к местам роста кристаллов; затруднения при вхождении атомов в кристаллическую решетку).

В процессе электрокристаллизации требуется значительное смещение католидного потенциала в сторону электроотрицательных значений для преодоления указанных торможений, т. е. требуется затрата определенной работы. Эта работа зависит от пересыщения, и чем оно больше, тем меньше работа и больше вероятность возникновения зародыша.

При электрокристаллизации перенапряжение играет такую же роль, как пересыщение при химической кристаллизации из раствора. На чужеродной поверхности металла или на том же металле, но имеющем пассивные или оксидные пленки, возникают микрообразования — трехмерные зародыши новой фазы — кристаллики, способные находиться в равновесии с окружающей средой при существующих параметрах системы (p, t, c и др.).

При разрастании трехмерного зародыша образуется грань кристалла, которая растет путем присоединения новых структурных элементов (ад-атомов). Такое поверхностное образование в несколько атомных слоев может рассматриваться как двухмерный зародыш. Образование центров кристаллизации первоначально происходит не по всей поверхности грани кристалла, а на активных местах — вершинах углов и ребрах кристаллов — недоразвитых местах, а также на дефектах кристаллической решетки металла.

Структура электрохимических осадков зависит от скоростей двух процессов: появления новых центров кристаллизации (зародышей) и роста их. Мелкокристаллические осадки (минимальный размер кристаллов не более 10^{-7} м) возникают в том случае, если скорость возникновения центров кристаллизации значительно выше скорости их последующего роста. При обратном соотношении скоростей на катоде образуются крупнокристаллические осадки (размер кристаллов более 10^{-5} м).

Если электроосаждение металла протекает с большей катодной поляризацией, то создаются благоприятные условия для образования новых центров кристаллизации — получаются мелкокристаллические осадки. Следовательно, изменяя величину катодной поляризации, можно регулировать структуру катодных осадков.

Твердые металлы представляют собой кристаллические тела, построенные из одинаковых элементарных ячеек, в узлах которых находятся частично ионизированные атомы. Располагаясь в определенном порядке, они образуют пространственную решетку соответствующей кристаллографической системы.

Большинство металлов имеют кубическую (объемно-центрированную или гранецентрированную) решетку. Так, медь, никель, серебро, золото, свинец, алюминий, платина имеют кубическую гранецентрированную решетку, цинку и кадмию свойственна гексагональная структура. Некоторые осаждаемые металлы, например хром, железо, марганец, в зависимости от условий электролиза могут иметь различное кристаллографическое строение. Так, осадки хрома могут при одних условиях электролиза иметь кубическую объемно-центрированную решетку, а при других — гексагональную.

Плотность упаковки атомов в кристаллах оказывает влияние на скорость дальнейшего роста отдельных граней кристалла и свойства электроосаждаемых металлов. Наиболее устойчивой структуре соответствует наиболее плотная упаковка атомов в кристаллах, когда свободное пространство между ними минимально. Такую упаковку имеют кристаллы кубической (гранецентрированной) и гексагональной решеток.

В процессе электроосаждения металлов обычно образуются поликристаллические осадки, представляющие собой большое число сросшихся между собой более или менее мелких кристаллов.

В ходе электролиза форма кристаллов изменяется в связи с тем, что скорость роста разных граней кристаллов не одинакова. В зависимости от условий электролиза возникает определенная структура роста — пирамидальная, слоистая, блочная и др. При малой поляризации электрода более характерно об-

разование пирамидальной структуры, которая при дальнейшем повышении поляризации переходит в слоистую и далее в поликристаллический осадок или дендриты (древовидные образования).

В поликристаллических осадках нередко наблюдается различная ориентация кристаллов. Преобладание определенной ориентации кристаллов в поликристаллическом осадке по отношению к какой-либо оси называется текстурой. В некоторых случаях текстура и размер кристаллов оказывают влияние на свойства осадков (блеск, твердость и др.).

Структура осадков и катодная поляризация зависят от природы металла. Такие металлы, как Cu, Zn, Bi, выделяются из растворов простых солей при низкой катодной поляризации и образуют плотные, но крупнокристаллические осадки или отдельные непрочные соединения между собой дендриты (Ag, Pb, Sn, Cd). Металлы группы железа (Fe, Co, Fe) осаждаются на катоде с высоким перенапряжением и имеют всегда мелкокристаллическую структуру.

2.1.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Структура покрытия изменяется в зависимости от природы и концентрации разряжающихся ионов, добавки органических поверхностно-активных веществ, pH раствора, режима электролиза и др. факторов.

При уменьшении концентрации разряжающихся на катоде ионов металла катодная поляризация возрастает и структура покрытия становится более мелкокристаллической. Однако при значительном разбавлении раствора уменьшается предел допустимой плотности тока и падает выход металла по току, т. е. существенно снижается скорость электроосаждения, что часто является определяющим фактором при выборе условий электролиза.

Пределом допустимой плотности тока считается максимальное значение ее, при котором получаются доброкачественные осадки. Выход металла по току V_T — это отношение массы фактически полученного вещества (металла) при электролизе m_1 к теоретическому количеству его m_2 , рассчитанному по закону

Фарадея:

$$V_t = m_1 100 / m_2 \quad \text{или} \quad V_t = m_1 100 / (Q E_{\text{Mn}}),$$

где Q — количество прошедшего через раствор электричества; E_{Mn} — электрохимический эквивалент осаждаемого металла.

На структуру осадков может оказывать влияние комплексобразование ионов. В гальваностегии часто применяют электролиты, в которых ионы разряжающегося на катоде металла присутствуют в комплексной форме, например, в виде анионов $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{6-}$. При образовании таких комплексных ионов в растворе равновесный потенциал металла смещается в отрицательную область в результате уменьшения концентрации простых ионов металла. Как правило, разряд комплексных ионов, особенно при избытке лиганда, сопровождается повышением катодной поляризации вследствие затруднений электрохимического процесса (диффузионные ограничения, замедленный разряд и др.). Образующиеся в этом случае осадки всегда имеют мелкозернистую структуру. В то же время при выделении металла из других растворов комплексных солей, например аммиакатных, станнитных, плюмбитных, катодная поляризация невелика и осадки получаютя неудовлетворительного качества. Для улучшения структуры осадков необходимо добавлять поверхностно-активные вещества.

На структуру осадка на катоде оказывает влияние природа анионов, присутствующих в электролите. Так, уменьшение катодной поляризации и тенденции к образованию крупнозернистых осадков наблюдается в следующем ряду анионов: $\text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{I}^-$. Эта закономерность особенно ярко проявляется для металлов, выделяющихся при низкой катодной поляризации.

Установлено противоположное влияние анионов NO_3^- в различных электролитах. В одних случаях, например при никелировании, цинковании и хромировании, загрязнение электролита анионами NO_3^- сопровождается резким ухудшением качества осадка (образуется губка). В других случаях, например при серебрении из цианидного электролита или меднении из пиррофосфатного электролита, введением

KNO_3 или NH_4NO_3 удается повысить предел допустимой плотности тока и улучшить равномерность распределения осаждаемых металлов по толщине.

В состав многих электролитов входят соли, повышающие электропроводность растворов, такие, как Na_2SO_4 , NaCl , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а также вещества, увеличивающие буферную емкость электролита (буферизирующие добавки). Обычно это слабодиссоциирующие кислоты или их соли, например уксусная и борная кислоты. Для предупреждения гидролиза часто добавляют кислоты H_2SO_4 , HBF_4 , H_2SiF_6 и др. Если при введении этих компонентов в электролит одновременно повышается катодная поляризация, то структура осадков улучшается.

Осаждение на катоде электроотрицательных металлов цинка, железа, никеля, кобальта, хрома из растворов простых солей сопровождается выделением водорода даже при небольшой концентрации его ионов в растворе. Выделяющийся водород легко проникает как в металл покрытия, так и в металл основы. Как правило, при этом повышаются внутренние напряжения в осадке, появляются пузыри, вздутия, возможно растрескивание покрытия. Наводороживание металла (насыщение водородом) особенно опасно для тонкостенных изделий, пружи и деталей из высокоуглеродистых сталей. При совместном выделении водорода с металлом выход металла по току снижается, и тем в большей степени, чем ниже pH раствора (выше кислотность). При повышении pH (снижение кислотности) и достижении значения pH, при котором в электролите образуются малорастворимые гидроксиды и основные соли металла, качество покрытия снижается. Накапливаясь в растворе, эти вещества могут попадать в покрытие, загрязняя его, повышать внутренние напряжения, вызывать шероховатость. Одновременно концентрация соли осаждаемого металла уменьшается, поэтому предел допустимой плотности тока снижается. Таким образом, в растворе необходимо поддерживать оптимальную для данных условий концентрацию водородных ионов. Для этой цели в электролит вводят специальные буферизирующие добавки. Буферное действие уксусной кислоты может быть выражено следующим

реакциями:



При подщелачивании раствора до определенного предела уксусная кислота будет взаимодействовать с OH^- -ионами с образованием анионов CH_3COO^- и, наоборот, при подкислении электролита ионы водорода будут связываться в уксусную кислоту. Таким образом, рН электролита будет поддерживаться на определенном уровне.

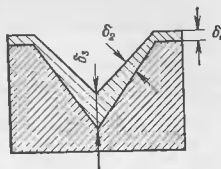
Как уже указывалось, некоторые металлы (Sn, Pb, Zn, Ag) из растворов простых солей осаждаются в виде губчатых, дендритообразных, игольчатых кристаллов, которые слабо связаны между собой и с основой. Компактные добротные покрытия из этих электролитов получаются только в присутствии поверхностно-активных веществ, а также коллоидных электролитов, повышающих катодную поляризацию при выделении металлов. Эти вещества, адсорбируясь на катоде, могут частично или полностью блокировать его поверхность, обуславливая тем самым торможение электрохимической реакции.

Такие добавки органических веществ называют *регуляторами роста кристаллов*, так как путем сочетания нескольких из них можно добиваться изменения структуры и свойств осадков в нужном направлении. Наиболее часто для улучшения структуры осадков применяют такие поверхностно-активные вещества, как ОС-20, тиакарбамид, ароматические амины, синтанол ДС; коллоидные электролиты, например клей, желатин. Большинство добавок отличается избирательным действием, т. е. в различных электролитах проявляют себя по-разному. Так, клей и желатин оказывают благоприятное влияние при оловянировании, кадмировании, свинцевании и ухудшают качество медных и никелевых покрытий.

Важную роль играют добавки органических веществ при электроосаждении блестящих покрытий медью, никелем, оловом, цинком, серебром и другими металлами. Блестящие осадки менее пористы и более устойчивы против коррозии.

Получение блестящих осадков непосредственно в процессе электролиза имеет ряд преимуществ по

Рис. 25. Угловая риска для определения выравнивающей способности (δ — толщина покрытия)



сравнению с механическим полированием. Снижается трудоемкость процесса за счет упразднения шлифовально-полировальных операций, а также достигается экономия цветных металлов вследствие устранения потери их при механической обработке.

По мнению многих исследователей, образование блестящих осадков на катоде объясняется адсорбцией блескообразующих добавок и замедлением роста кристаллов в направлении, неблагоприятном для сглаживания поверхности. При определенных условиях в ходе роста кристаллов осадка происходит выравнивание микропрофиля поверхности. В присутствии специальных выравнивающих агентов, адсорбирующихся на катоде, наблюдается такое перераспределение тока из микрошероховатой поверхности, при котором осаждение металла на микровыступах тормозится в большей степени, чем в микровпадинах. Рис. 25 иллюстрирует эффект выравнивающего действия при электроосаждении. Выравнивающего свойства можно оценить по отношению значений толщины осадка на различных участках микропрофиля δ_3/δ_2 и δ_2/δ_1 . Чем больше отношение δ_3/δ_2 и δ_2/δ_1 , тем лучше выравнивающая способность электролита. Непременным условием выравнивающего действия органических добавок является расход их в процессе электроосаждения путем включения в осадок, в ходе химического или электрохимического превращения и т. д.

В состав выравнивающих электролитов для никелирования входят 2—3 добавки, сообщающие блескообразующие и выравнивающие свойства (1,4-бутиндиол, фталимид, сахарин), а также поверхностно-активные вещества, улучшающие смачивание поверхности, например лаурилсульфат. Без этой добавки на покрытии возникают мелкие язвочки —

питтинг — в результате прилипания и задержки пузырьков водорода, экранирующих поверхность.

Существенное влияние на структуру металлических покрытий оказывает режим электролиза — плотность тока, температура, интенсивность перемешивания, наложенные переменного и реверсивного тока.

Для каждого электролита существует определенный предел допустимой плотности тока, выше которого металл осаждается в виде сплошной губчатой массы.

Общими условиями образования губчатых осадков* на катоде является пониженная концентрация соли металла в электролите и высокая плотность тока. При этом вследствие резкого понижения концентрации разряжающихся ионов в прикатодном слое достигается предельный ток диффузии этих ионов. Рост кристаллических зародышей в этих условиях происходит преимущественно на выступах, дефектах кристаллической решетки, а не на всей поверхности. Образующиеся дендритообразные кристаллы не связаны между собой и растут в направлении силовых линий электрического поля, т. е. перпендикулярно к аноду. Такие осадки, неплотные, рыхлые, легко осыпаются с катода. С повышением плотности тока и снижением температуры электролита образуется губчатый осадок более мелкозернистый, объемный и рыхлый. В процессе формирования губчатых осадков истинная плотность тока существенно снижается из-за резкого увеличения поверхности, что вызывает укрупнение отдельных частиц осадка.

Кроме того, при осаждении большинства металлов губчатые рыхлые осадки на катоде могут возникнуть в результате нарушения режима электролиза или загрязнений электролита вредными примесями. При получении гальванических покрытий это крайне нежелательно.

* Губчатые осадки можно использовать для получения металлических порошков. Специально полученные порошки цинка, меди, свинца, железа, никеля, серебра нашли применение в органическом синтезе, в производстве аккумуляторов и для других целей. Для получения однородных по дисперсности порошков необходимо в процессе электролиза поддерживать силу тока, значительно превышающую предельный ток диффузии.

При чрезмерно высоких плотностях тока усиливается выделение водорода и снижается выход по току металла. Приэлектродный слой сильно подщелачивается, выпадают гидроксиды металлов, которые загрязняют осадок, вызывают шероховатость и хрупкость покрытия. Допустимая плотность тока повышается с увеличением концентрации соли металла, кислотности раствора, температуры и интенсивности перемешивания электролита. Повышение плотности тока в допустимых пределах благоприятно влияет на структуру металлического осадка, так как в единицу времени возникает больше центров кристаллизации и осадок становится мелкокристаллическим.

При повышенной температуре увеличивается растворимость солей и электропроводность электролита, возрастают катодный и анодный выходы по току, следовательно, может существенно увеличиться плотность тока, т. е. скорость процесса осаждения. Обычно наблюдаемое снижение катодной поляризации с повышением температуры как бы компенсируется возможностью повышения плотности тока, что способствует улучшению структуры осадков. При повышении температуры электролита снижаются внутренние напряжения в осадке и его хрупкость, уменьшается количество включаемого в осадок водорода.

При интенсивном ведении электролиза с высокой плотностью тока прикатодный слой обедняется разряжающимися ионами металла по сравнению с объемом раствора. Достигается предельный ток диффузии, и качество осадка резко ухудшается. Для выравнивания концентрации ионов металлов в прикатодном слое и в объеме раствора и для устранения диффузионных ограничений (концентрационной поляризации) необходимо перемешивать электролит. Перемешивание можно проводить механическим способом (с помощью подвижных катодных штанг, мешалок и других устройств), сжатым воздухом или ультразвуком.

Перемешивание электролита, так же как и повышение температуры, снижает катодную поляризацию, но предел допустимой плотности тока увеличивается, причем допустимая плотность тока повышается тем больше, чем интенсивнее перемешивание.

Поэтому при перемешивании электролита на катоде получаются мелкозернистые компактные осадки.

Реверсирование тока — периодическое изменение направления постоянного электрического тока, т. е. кратковременное переключение катода на анод при условии, что время анодной обработки изделий составляет не более 20 % от времени обработки на катоде. Благодаря применению реверсированного тока металлические покрытия получают светлыми, гладкими и полублестящими при более высоких плотностях тока.

Контрольные вопросы

1. Каково назначение гальваностегии и гальванопластики?
2. Какие Вы знаете виды гальванических покрытий металлами?
3. Как зависит от структуры металлического осадка защитная способность покрытия?
4. Как влияет соотношение скоростей образования и роста кристаллов на структуру электроосажденного металла?
5. Назовите стадии процесса электрокристаллизации.
6. Как влияет природа и концентрация разряжающихся ионов, добавки поверхностно-активных веществ, рН раствора на структуру осадков?
7. Как влияет режим электролиза на структуру осадков?
8. При каких условиях образуются губчатые осадки на катоде?

2.1.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА И МЕТАЛЛА НА ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА

Многие эксплуатационные свойства покрытия зависят от равномерности распределения его по толщине на поверхности изделия. Чем меньше отличается толщина осадка на различных участках поверхности катода от средней толщины (расчетной), тем надежнее покрытие защищает изделие от коррозии, лучше его физико-химические свойства и длительный срок службы.

В процессе электролиза электрический ток и металл распределяется по поверхности катода неравномерно, так как сопротивление катода на разноудаленных от анода участках его различно. На ближних и выступающих местах, где выше концентрация силовых линий и меньше электрическое сопротивление, металла осаждается больше, чем на удаленных и экранированных участках катода. Иногда из-за неравномерного распределения тока при покрытии деталей сложного профиля сплошное покрытие не по-

лучается, особенно в узких отверстиях, углублениях. Кроме того, в различных электролитах равномерность распределения тока и металла по поверхности катода зависит от природы электролита. Для характеристики способности данного электролита давать более или менее равномерные по толщине покрытия введем понятие *рассеивающая способность*. Чем она выше, тем равномернее распределение металла по катодной поверхности. Различно рассеивающую способностью по току РС, и по металлу РС_м.

Распределение тока и металла зависит от многих факторов, которые можно разделить на электрохимические и геометрические.

К *электрохимическим* факторам относятся состав и электропроводность электролита, параметры электролиза, которые определяют поляризуемость электрода или степень изменения потенциала с изменением плотности тока, а также зависимость выхода металла по току от плотности тока.

Геометрическими факторами являются форма и размеры электродов и электролизеров и их взаимное расположение.

Если распределение тока зависит только от геометрических характеристик электролизера и электродов, а электродная поляризация в данном электролите невелика, то распределение тока по профилю катода называется *первичным*. Такое распределение тока наименее равномерно и соответствует отношению расстояний между анодом и отдельными участками катода.

В реальных условиях электроосаждения металлов имеет место вторичное распределение тока, которое выражается отношением плотности тока на ближнем к аноду участке i_k к плотности тока на дальнем участке i_d . Вторичное распределение тока более равномерно по сравнению с первичным и зависит от поляризуемости катода dE/di , удельной электропроводности раствора κ и геометрических параметров системы. О поляризуемости электрода можно судить по наклону поляризационных кривых. Как видно из рис. 26, поляризуемость при электроосаждении меди из цианидного электролита (кривая 2) больше, чем из пирогосфатного (кривая 1). При сдвиге потенциала в отрицательную сторону на одну и ту же

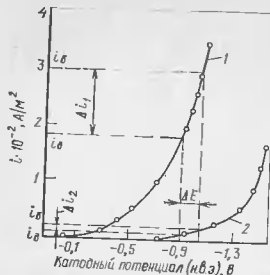


Рис. 26. Поляризационные кривые электроосаждения меди из пиррофосфатного и цианидного электролитов при 50°C:

1—0,72 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3,85 г/л $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 2—0,94 г/л CuSO_4 , 0,45 г/л NaCN

величину $\Delta\epsilon$ разницы в плотностях тока на ближнем и дальнем участках на катоде в пиррофосфатном электролите гораздо больше, чем в цианидном.

Следовательно, в последнем случае ток распределяется на катоде более равномерно.

Влияние факторов на распределение тока рассмотрим, пользуясь простейшей геометрической схемой (рис. 27) с углублением в электроде. При этом ширина впадины катода a значительно больше ее глубины Δl и расстояния между электродами l_0 . Три составляющих определяют общее падение напряжения между электродами: падение напряжения анод — раствор E_a , падение напряжения катод — раствор E_k и падение напряжения на преодоление омического сопротивления электролита $i\rho l$. Общее падение напряжения на дальнем участке равно падению напряжения на ближнем участке, так как значение потенциалов внутри электродов практически постоянно из-за высокой электропроводности металлов:

$$E_a^0 - E_k^0 + i_0 \rho l_0 = E_a^n - E_k^n + i_n \rho (l_0 + \Delta l).$$

Проведя несложные преобразования, получим:

$$\frac{i_0}{i_n} = 1 + \frac{\Delta l / l_0}{[\chi \Delta E / \partial i] (1 / i_0)} + 1 = 1 + \frac{\Delta l / l_0}{\mathcal{E} + 1}, \quad (2.1)$$

где \mathcal{E} — критерий электрохимического подобия.



Рис. 27 Геометрическая схема к расчету распределения тока при углублении в электроде

Из уравнения (2.1) видно, что вторичное распределение тока зависит от величины электрохимического подобия \mathcal{E} , который является произведением двух величин — показателя рассеивающей способности $\chi \Delta E / \partial i$ (электрохимический фактор) и обратной величины геометрического параметра $1/l_0$.

Если $\mathcal{E} < 1$, т. е. когда $\chi \Delta E / \partial i$ много меньше геометрического параметра l_0 , вторичное распределение тока мало отличается от первичного. Наоборот, если $\mathcal{E} \gg 1$, т. е. показатель рассеивающей способности много больше l_0 , распределение тока приближается к идеально равномерному.

Таким образом, когда $\mathcal{E} \rightarrow \infty$, вторичное распределение тока становится наиболее равномерным, и плотность тока на всех участках детали сложной конфигурации не отличается от средней плотности тока.

Вторичное распределение тока совпадает с распределением металла по толщине только тогда, когда выход металла по току не зависит от плотности тока, т. е. он одинаков на всех участках катода. Если же выход по току изменяется с изменением плотности тока, то нужно учитывать его влияние:

$$\frac{m_0}{m_n} = i_0 B_0 / (i_n B_n),$$

где m_0 и m_n — масса осадка на ближнем и дальнем участках катода; B_0 , B_n — выход по току на ближнем и дальнем участках катода.

Из этого выражения следует, что если выход металла по току уменьшается с повышением плотности тока ($B_0 < B_n$), то распределение металла будет более равномерным, и, наоборот, если выход металла по току возрастает с повышением плотности тока, то распределение металла будет менее равномерным. Действительно, при электролизе растворов комплексных солей (цианиды, пиррофосфаты, станиаты и др. электролиты), в которых выход по току резко уменьшается с ростом плотности тока, осадки получаются равномерными по толщине. В электролитах, в которых выход металла по току увеличивается с ростом плотности тока (хромирование и никелирование), осадки распределяются по толщине на катоде неравномерно.

В гальваностегии важно, чтобы покрытие не только было достаточно равномерным по толщине, но и закрывало по возможности большую часть поверхности сложнопрофилированного изделия, включая и труднодоступные места (отверстия, углубления, экранированные участки). Для оценки способности электролита давать сплошные покрытия (без учета толщины) на поверхности сложного рельефа принят термин *кроющая способность*.

Оценка кроющей способности имеет важное значение для таких процессов, как хромирование, поскольку из-за очень низкой рассеивающей способности электролита в углублениях на экранированных участках покрытие может вообще не осажаться.

При нанесении некоторых видов функциональных или защитно-декоративных покрытий предъявляются строгие требования к микрогеометрии поверхности осаждаемого металла — необходима определенная степень гладкости или, наоборот, шероховатости поверхности, т. е. определенный микрорельеф (микрпрофиль). Микрпрофиль — это совокупность отдельных элементов рельефа с размерами, не превышающими десятых долей миллиметра; он зависит от начальных микрогеометрических параметров поверхности катода и от характера микрораспределения осаждаемого металла. Под термином «микрораспределение» обычно понимают распределение скорости электроосаждения на отдельных элементах рельефа — выступах и впадинах. Различают три типа микрораспределения металла: равномерное, положительное истинное выравнивание и отрицательное выравнивание (антивыравнивание). При положительном выравнивании в микроуглублениях наблюдаются более высокие скорости осаждения, чем на микровыступах, при отрицательном выравнивании характер микрораспределения меняется на противоположный.

Современные представления о механизме выравнивания основаны на так называемой диффузионно-адсорбционной гипотезе, согласно которой причиной перераспределения локальных плотностей тока на микровыступах и микровпадинах является неравномерное распределение скорости подвода молекул или ионов выравнивающего агента (органического или

исорганического вещества) к различным участкам микрорельефа вследствие его неравнодоступности.

Выравнивающее действие оценивают в основном по толщине слоя металла на выступах и на впадинах. Для пологого синусоидального микропрофиля выравнивающая способность P может быть рассчитана по формуле

$$P = -\frac{a}{2\pi d_{\text{ср}}} \ln \frac{H}{H_0},$$

где a — длина волны синусоиды; H_0 и H — амплитуды синусоиды до и после осаждения слоя металла со средней толщиной $d_{\text{ср}}$.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается рассеивающая способность электролита по току и по металлу?
2. От каких факторов зависит распределение тока и металла на катоде?
3. Что такое первичное и вторичное распределение тока?
4. Что такое критерий электрохимического подобия и как от него зависит распределение тока на катоде?
5. Каково влияние электрохимических и геометрических факторов на вторичное распределение тока?
6. Что такое микрораспределение металла и выравнивающая способность электролита?

2.2. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Предварительная подготовка поверхности металла перед покрытием необходима для того, чтобы обеспечить прочное сцепление покрытия с основным металлом, создать условия для снижения пористости покрытия и улучшения его внешнего вида.

На деталях, поступающих в гальванический цех, всегда имеются различные загрязнения — жировые, оксидные (окалина, ржавчина) и другие. Чтобы получить покрытие хорошего качества, эти загрязнения должны быть тщательно удалены. Если детали плохо очищены, покрытие будет частично или полностью отслаиваться и, кроме того, со временем темнеть.

Наличие на поверхности изделий неровности, риск, мелкие раковины, заусенцев вызывает увеличение пористости покрытия, снижает его коррозионную

стойкость, ухудшает внешний вид покрытия. Такие детали отбраковываются. Общие требования к поверхности деталей должны соответствовать ГОСТ 9.301—78.

Отобранные детали подвергают подготовительным операциям, от которых во многом зависит качество покрытия и его эксплуатационные свойства. Характер подготовительных операций зависит от природы основного материала, способа изготовления детали (штамповки, резания, литье и т. д.), срока межоперационного хранения и природы загрязнения.

Для подготовки поверхности изделий перед покрытием применяются механические, химические и электрохимические способы обработки поверхности.

К механическим способам относятся шлифование, полирование, крацевание, абразивная и гидроабразивная обработка деталей и др.

Механическую обработку проводят в тех случаях, когда наряду с очисткой поверхности от загрязнений необходимо получить поверхность более высокого класса шероховатости. Параметры шероховатости поверхности перед покрытием зависят от назначения покрытия (R_z — среднеарифметическое отклонение профиля, R_z — высота неровности профиля по десяти точкам). По ГОСТ 2789—73 они должны быть не более (в мкм):

$R_z = 40$ — под защитное и специальное покрытие

$R_z = 2,5$ — под защитно-декоративное покрытие

$R_z = 1,25$ — под твердые и электроизоляционные анодно-окисные покрытия

Выбор способа механической подготовки определяется состоянием поверхности деталей и назначением последующего покрытия.

Шлифование заключается в механическом снятии зернами абразива тонкого слоя металла, главным образом с микровыступов. Шлифование осуществляется с помощью твердых или эластичных кругов, а также абразивных лент на одно- и двухшпиндельных станках или шлифовально-полировальных ленточных станках. Твердые круги (для грубой обработки) представляют собой монолит из абразивного материала на керамической или синтетической связке. Эластичные круги делают из войлока, фетра и другого текстильного материала. На них с помощью стоярного

клея или жидкого стекла наносят (накатыванием) 2—3 слоя абразивного материала, после чего их просушивают.

В качестве абразивного материала используют корунд, электрокорунд, карбокорунд и наждак. По зернистости абразивы подразделяются на три группы: шлифовальные зерна, шлифовальные порошки и микропорошки с размером зерен 160—2000, 30—120 и 5—40 мкм соответственно. Шлифование производят в несколько приемов (переходов) (3—5) с постепенным уменьшением зернистости абразива. За один переход можно улучшить чистоту обрабатываемой поверхности на 1—2 класса и при окончательном шлифовании получить шероховатость поверхности, соответствующую 6—10 классу. Чем выше требуется класс обработки поверхности, тем более тонкие абразивные порошки нужны для шлифования.

Для шлифования мелких деталей применяют вращающиеся металлические барабаны, которые заполняют обрабатываемыми деталями и абразивным материалом. При трении деталей происходит очистка и сглаживание поверхности. Для облегчения удаления оксидов и других загрязнений в барабан добавляют щелочной, реже — кислый растворы. Более эффективно вибрационное шлифование на виброустановках, так как при колебательном движении обеспечивается более интенсивное перемешивание и лучший контакт деталей и абразива. Крупные детали, а также детали сложного профиля шлифуют индивидуально на автоматах или на одно- и двухшпиндельных шлифовальных станках.

Полирование — процесс отделки деталей с целью получения зеркально-блестящей, сглаженной поверхности. Полированию подвергают детали из стали, цинкового сплава или других металлов перед нанесением покрытий медью, никелем, хромом. С помощью полирования класс шероховатости поверхности может быть повышен с 7—9 до 10—13 класса. Полирование проводят как до нанесения покрытия, так и после покрытия с помощью эластичных мягких кругов и полировочных паст на таком же оборудовании, как шлифование. Под воздействием полировочных паст при разогревании металла в результате трения происходит перенос металла с микровыступов

в микроуглубления, что приводит к сглаживанию поверхности без заметного съема металла.

Полировочные пасты состоят из тонких абразивных порошков (60—70%), связующих веществ (40—30%) и активаторов. В зависимости от полируемого материала применяются хромовая (Cr_2O_3), крокусная (Fe_2O_3), каолиновая и другие полировочные пасты. В качестве связующих веществ используют стеарин, парафин, церезин, технический жир или их смеси. Активаторы, например олеиновую кислоту, серу, применяют для повышения эффективности полирования. Эластичные круги делают из бязи, сукна, войлока, фланели и других материалов.

Следы после шлифования снимаются с помощью жирной пасты, содержащей более грубый абразив, и жесткими матерчатými кругами. При окончательном полировании до высокого блеска (глянцевание) применяют мягкие круги и сухие пасты из тонкого абразива. Хорошим полирующим свойством обладают хромовые пасты ГОИ, содержащие 74—81% оксида хрома, 10% стеарина, 2% силикагеля, 5—10% расщепленного жира, 2% керосина и 2% олеиновой кислоты. Используют также жидкие пасты, состоящие из таких же абразивных материалов, но вместо твердых связующих веществ вводят водные эмульсии. Такие пасты применяют на автоматических лентях, их подают на круги с помощью распылителей — пистолетов.

Крацевание — обработка поверхности вращающимися дисковыми щетками из проволоки для очистки от окалины и травильного шлама. Материал щеток подбирают в соответствии с обрабатываемым металлом: для очистки стальных деталей применяют стальную проволоку, для очистки цветных металлов — латуни и другие более мягкие материалы.

Крацеванию подвергают также гальванические покрытия с целью уплотнения их и придания блеска. Его выполняют с помощью волосяных, травяных или капроновых щеток.

Абразивная обработка — это обработка деталей сильной струей кварцевого или металлического песка или стальной дробы с целью удаления толстого слоя окалины, ржавчины, небольших рисок и раковин. После обработки поверхность становится равномерно

матовой и чистой. Последующее гальваническое покрытие с такой поверхностью имеет прочное сцепление.

Более эффективна **гидроабразивная обработка** деталей. Очистку деталей этим способом проводят струей воды с абразивом, подаваемым в специальную камеру под давлением. Абразивом могут служить кварцевый песок, электрокорунд, карборунд, трепел и другие материалы. Зернистость абразива выбирают в соответствии с назначением данной операции: крупнозернистый абразив используют для грубой обработки поверхности (снимает больше металла), а мелкозернистый применяют для повышения чистоты обработки. Для замедления коррозии металла в воду добавляют ингибиторы, например нитрит натрия, кальцинированную соду, хроматы, триэтанол-амин.

Все операции механической обработки должны сопровождаться мощной вентиляцией.

Химическая и электрохимическая подготовка поверхности включает химические и электрохимические процессы обезжиривания, травления, полирования и активации.

Подготовку деталей перед покрытием в большинстве случаев начинают с процесса **химического обезжиривания** поверхности для удаления следов минерального масла, консервационных смазок, полировочных паст и т. д. Жировые загрязнения могут быть животного и растительного происхождения (омыляемые жиры) и минеральные масла. Эти загрязнения хорошо растворяются в органических растворителях, щелочных растворах, синтетических поверхностно-активных веществах. Обезжиривание проводят погруженным детали в жидкость, струйным способом или обработкой в паровой фазе.

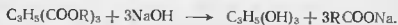
Из негорючих органических растворителей для обезжиривания обычно применяют хлорированные углеводороды: тетрахлорэтилен или трихлорэтилен. Обезжиривание проводят, обрабатывая деталь последовательно в жидкой (погружением) и паровой фазах при 121°C для тетрахлорэтилена и 87°C для трихлорэтилена. Эти процессы ведут в специальном герметизированном оборудовании, так как при высокой температуре хлорированные углеводороды разлагаются

с выделением токсичных соединений. Трихлорэтилен гидролизуеться влагой с образованием соляной кислоты, поэтому для стабилизации в него вводят триэтанолламин, монобутиламин или уротропин в количестве 0,01 г/л растворителя. Трихлорэтилен может взаимодействовать при высокой температуре с алюминием, медью и их сплавами, поэтому поверхности этих металлов рекомендуется обрабатывать при температуре не выше 70°C. Тетрахлорэтилен более устойчив, и его можно применять для обезжиривания всех металлов, кроме титана.

При обезжиривании полированных поверхностей к хлорированным углеводородам добавляют катионат-10 в количестве 1—3 г на 1 л растворителя.

Применение бензина и уайт-спирита, керосина и других легко воспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) рекомендуется в исключительных случаях вследствие их пожароопасности.

Обезжиривание поверхностей, загрязненных жирами растительного и животного происхождения, можно проводить также растворами щелочей. Эти жиры, представляющие собой глицериновые эфиры жирных кислот — пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, при взаимодействии со щелочами подвергаются реакции омыления:



Образующиеся глицерин и мыла легко растворяются в воде при повышенной температуре.

Минеральные масла не растворяются в щелочных средах, однако они способны образовывать водные эмульсии в присутствии специальных веществ — эмульгаторов, понижающих поверхностное натяжение на границе масло — раствор, что облегчает отрыв масляной пленки от основного металла. В качестве таких эмульгаторов применяют жидкое стекло Na_2SiO_3 , органические смачивающие поверхностно-активные вещества — синтанола ДС, сульфанола НП-3 и др. При погружении деталей в горячий щелочной раствор жирная пленка разрывается и образуются капли масла, которые под действием эмульгаторов, теплового движения жидкости, при перемешивании отрываются от металла и переходят в состояние эмульсии. Моющее действие ПАВ сводится

к смачиванию и пептизации твердых и жирных загрязнений.

Щелочные растворы, применяемые для обезжиривания стали различных марок, содержат 5—15 г/л едкой щелочи NaOH или KOH, 15—35 г/л тринарийфосфата $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, 15—35 г/л кальцинированной соды Na_2CO_3 и 3—10 г/л эмульгатора. Эмульгатор нужно выбрать с учетом возможности последующей очистки сточных вод. По этим соображениям также широко применявшиеся ранее эмульгаторы, как препараты ОП-7, ОП-10, «Прогресс», в настоящее время не рекомендуется использовать, так как они не разрушаются при биологической обработке сточных вод.

Алюминий, цинк и их сплавы легко растворяются в растворах щелочей. Поэтому для обезжиривания их применяют менее концентрированные щелочные растворы, содержащие жидкое стекло, в присутствии которого на металле образуется пленка, предохраняющая поверхность от разрушения.

Хорошая очистка от полировочных паст достигается промывкой деталей в техинических моющих средствах ТМС-31, МЛ-51, МЛ-52, «Лабомид», «Деталин», «Импульс» и др. Химическое обезжиривание щелочными растворами и моющими средствами значительно быстрее протекает при повышенной температуре (60—80°C), так как при этом ускоряются реакции омыления и гидролиза, усиливается циркуляция раствора, которая содействует эмульгированию. Время обезжиривания от 5 до 20 мин в зависимости от характера загрязнений и металла изделий.

Известно химическое обезжиривание с применением ультразвука — высокочастотных звуковых колебаний. Этот способ наиболее эффективен при обезжиривании в слабощелочных растворах очень мелких или сложно-профильрованных деталей, его применяют в производстве часов, медицинских инструментов и т. д.

Электрохимическое обезжиривание — способ обезжиривания металлов на катоде или на аноде в щелочном растворе под действием электрического тока. В зависимости от того, каким электродом (катодом

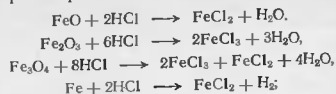
или анодом) служит изделие, обезжиривание называется катодным или анодным. Состав раствора, применяемого для электрохимического обезжиривания, приблизительно такой же, как и для химического обезжиривания, но без добавления эмульгаторов. Процесс ведут при температуре раствора 60—80 °С и плотности тока 20—100 А/м². Электрохимическое обезжиривание более эффективно, чем химическое, благодаря тому, что газы (водород и кислород), выделяющиеся на электродах, ослабляют связь жировых капель с поверхностью металла и тем самым ускоряют их удаление.

При обезжиривании на катоде возможно наводороживание, и металл становится хрупким, поэтому практикуется комбинированное обезжиривание: катодное — 3—10 мин и анодное — 1—3 мин. Детали типа пружин, стальные изделия с цементрованными поверхностями, а также тонкостенные детали (до 1 мм) во избежание наводороживания обрабатывают только на аноде в течение 3—10 мин. Для исключения возможности растворения детали из цинковых сплавов обезжиривают только на катоде.

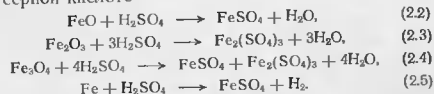
Травление — процесс удаления продуктов коррозии и оксидных соединений с поверхности металла путем растворения их в кислотах или растворах щелочей. Обычно пленка оксидных соединений или других продуктов коррозии образуется на поверхности металлов под воздействием окружающей среды при хранении или в процессе предварительной обработки металла. Например, поверхность стали после термической обработки покрывается толстым слоем окалины, которая состоит из различных оксидов FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄. Такая пленка на поверхности деталей препятствует нанесению гальванического покрытия.

Химическое травление проводят после обезжиривания деталей путем погружения их в травильный раствор. Для травления углеродистых низко- и среднеуглеродистых сталей и чугунов применяют растворы серной, хлороводородной кислот или их смеси. Растворение оксидов и самого железа протекает по следующим реакциям:

в хлороводородной кислоте



в серной кислоте



В хлороводородной кислоте преимущественно растворяются оксиды железа, причем растворимость их повышается с ростом концентрации хлороводородной кислоты. Максимальная скорость растворения оксидов железа в серной кислоте наблюдается при концентрации 20—25 %. Реакции (2.3) и (2.4) с серной кислотой протекают очень медленно. В основном растворяется чистое железо по реакции (2.5). Этот процесс сопровождается выделением водорода. Выделяющийся водород восстанавливает оксиды, а также подтравливает и разрыхляет слой окалины, способствуя ее отслаиванию и отделению от поверхности.

С повышением температуры скорость травления возрастает, особенно в серной кислоте, поэтому рекомендуется поддерживать температуру раствора 40—80 °С. При травлении в хлороводородной кислоте температура не должна быть выше 40—50 °С вследствие большой летучести хлороводорода.

На практике чаще всего для травления черных металлов применяют серную (175—200 г/л) или хлороводородную кислоту (80—200 г/л).

Для травления стальных деталей с высоким классом точности обработки применяют растворы ортофосфорной кислоты H₃PO₄ (50—60 г/л) и триоксида хрома CrO₃ (180—200 г/л), обработку ведут при 80—90 °С.

Растворение железа в кислотах вызывает перетравливание и наводороживание деталей. Водород, выделяющийся при травлении, может проникать в металл, накапливаться, вызывая внутренние напряже-

ния. Вследствие наводороживания металл становится хрупким, и прочность его резко снижается. Адсорбированный водород можно частично удалить при нагревании деталей в течение 2—3 ч при 180—250 °С. Для снижения количества выделяемого водорода в ванны травления добавляют специальные замедлители или ингибиторы травления. Обычно это поверхностно-активные вещества, которые, адсорбируясь на отдельных участках поверхности, замедляют процесс травления металла, при этом количество выделяющегося водорода уменьшается и предотвращается опасность перетравливания. В качестве ингибиторов применяют, например, БА-6 и БА-12 (продукты конденсации бензиламина с уротропином), ПБ-5 (продукт конденсации анилина с уротропином). Наиболее эффективными ингибиторами травления являются КИ-1 и уротропин (гексаметиленetetрамин), которые добавляют в количестве соответственно 5—7 и 40—50 г на 1 л травильного раствора.

На поверхности стальных деталей после травления в серной кислоте появляется темный налет — шлам, который состоит из магнетита Fe_3O_4 (на низкоуглеродистой стали) и цемента Fe_3C (на высокоуглеродистой стали). Этот шлам удаляют химическим, электрохимическим или механическим способом.

Травление меди и ее сплавов обычно проводят в смеси серной, азотной и соляной кислот в два приема: *предварительное* травление — для удаления оксидов и *глянцевое* — для отделки поверхности до блеска. Состав травильных растворов зависит от состава сплавов меди.

Для травления алюминия и его сплавов применяют 10—15 %-ные растворы щелочи, содержащие 20—25 г/л NaCl. Для последующего осветления поверхности алюминия изделие погружают в концентрированную азотную кислоту на несколько секунд.

Травление поверхностей металлов может осуществляться *электрохимическим* способом на катоде или аноде. Этот способ обычно применяют для обработки поверхности стали в 10—20 %-ных растворах серной или соляной кислоты при плотности тока 70—100 А/м².

Катодное травление основано на электрохимическом восстановлении оксидов железа и их отделения от металла выделяющимся в большом количестве водородом. При этом следует учитывать возможность наводороживания изделия и появления хрупкости, так что для коррозионно-стойких сталей этот способ неприменим.

Анодное травление заключается в электрохимическом растворении металла и механическом отшелушении оксидов железа пузырьками кислорода. В этом случае может происходить сильное перетравливание поверхности, образование язв, появление шероховатости, а также уменьшение размеров детали.

При электрохимическом травлении деталей, имеющих окалину, продолжительность травления и расход кислоты меньше, чем при химическом травлении.

Химическое и электрохимическое полирование применяются для отделки очищенных металлических изделий для получения блестящей гладкой поверхности. При химическом и электрохимическом полировании в отличие от процесса травления растворяется не слой оксида, а внешний слой металла, в результате чего сглаживаются микронеровности поверхности.

Для *химического полирования* поверхностей детали из меди, алюминия и их сплавов погружают в смесь ортофосфорной, серной и азотной кислот при 60—100 °С на 1—5 мин. Этот способ прост, но не обеспечивает получения зеркально-блестящей поверхности.

Электрохимическое полирование более эффективно, чем химическое, и менее трудоемко, чем механический способ обработки. Электрохимическое полирование проводится на аноде при высоких плотностях тока (150—1000 А/м²) и 60—80 °С. Эффект сглаживания поверхности при электрохимическом полировании обусловлен тем, что скорость растворения металла на микровыступах больше, чем в микроуглублениях, вследствие различных условий пассивирования поверхности в растворах. В микроуглублениях образуется пассивная, более толстая и устойчивая пленка, которая растворяется медленнее, чем на микровыступах.

Изделия из алюминия и его сплавов обрабатывают в смеси ортофосфорной кислоты (500—1100 г/л), триоксида хрома (30—80 г/л), серной кислоты (250—500 г/л); плотность раствора 1,63—1,72 г/см³. Медь и ее сплавы полируют в растворе ортофосфорной кислоты (850—900 г/л) с добавлением CrO₃ (100—150 г/л, плотность раствора 1,60—1,61 г/см³). В качестве материалов для катодов используют сталь марки 12Х18Н9Т, алюминий и свинец.

О качестве химического или электрохимического полирования судят по степени блеска, чаще всего при сравнении обработанного изделия с эталонами. В процессе химической и электрохимической подготовки могут выявляться скрытые дефекты, которые могут возникнуть в результате механической или термической обработки, а именно поверхностные раковины и трещины. Такие детали не должны поступать на дальнейшие операции.

Специальная подготовка поверхностей перед нанесением гальванических покрытий требуется и для изделий из легких сплавов. В современной технике все больше используют изделия из алюминия, титана, магния и их сплавов. Для придания им высокой электропроводности, большей износостойкости и красивого декоративного вида их поверхности покрывают различными металлами.

При непосредственном осаждении на эти металлы электрохимических покрытий добиться прочного сцепления их с основой затруднительно из-за наличия на поверхности легко образующихся на воздухе прочных оксидных пленок. Помимо этого, алюминий, титан и магний, являясь сильно электроотрицательными металлами, активно взаимодействуют со многими электролитами и подвергаются разрушению. Поэтому перед нанесением электрохимических покрытий проводят специальные подготовительные операции, чтобы не только освободить травлением покрываемую поверхность от естественной оксидной пленки, но и предупредить повторное ее образование.

На поверхности изделий из алюминия и его сплавов практикуется нанесение дополнительного защитного слоя цинка, никеля или железа (с последую-

щим меднением из цианидного электролита) или создание пористой оксидной пленки электрохимическим способом.

Промежуточный слой цинка обычно наносится путем обработки изделия в концентрированном цианидном растворе ZnO + NaOH. При этом алюминий, вытесняя цинк из раствора, покрывается плотной тонкой пленкой цинка, которая защищает его от окисления и агрессивного действия электролитов. Затем наносится слой меди толщиной 1—2 мкм из цианидного электролита с малым содержанием свободного цианида (чтобы не повредить слой цинка), и далее осаждается требуемое покрытие.

Оксидный промежуточный слой можно наносить способом анодного оксидирования в фосфорной, щавелевой или серной кислоте с последующей обработкой покрываемого металла в горячем растворе (50—60 °С) соды для получения пористой и шероховатой поверхности.

Разработаны способы никелирования и меднения алюминиевых сплавов из специальных электролитов без нанесения промежуточных слоев; при этом для обеспечения надежного сцепления покрытия с основой после осаждения никеля и меди необходимо прогреть детали в течение 30 мин при 200 °С.

При подготовке поверхности изделий из титана и его сплавов перед покрытием рекомендуется гидридная обработка в растворах серной кислоты (800—1390 г/л) или хлороводородной (420—450 г/л) при температуре 15—30 °С в течение 30—120 мин. В зависимости от марки сплава к серной кислоте можно добавлять хлороводородную кислоту или хлорид натрия. При травлении титана образуется тонкий слой гидроксида титана, который защищает покрываемую поверхность от окисления и способствует надежному сцеплению покрытия с основой.

Перед электрохимическим покрытием детали из магниевых сплавов проводится травление в 85 %-ном растворе фосфорной кислоты. Затем наносят промежуточный слой, обрабатывая изделие в пирофосфатном растворе, содержащем 45 г/л ZnSO₄, 210 г/л Na₂P₂O₇, 7 г/л KF и 5 г/л Na₂CO₃. Цианидные растворы не применяют, так как в щелочных

растворах магний не растворяется. Для улучшения прочности сцепления покрытия с магниевым сплавом после цинкования обычно наносят слой меди из цианидного электролита, а затем покрывают другими металлами (никель, хром и т. д.).

Активация — операция, проводимая непосредственно перед нанесением металлических покрытий для удаления тонких пассивирующих пленок, появляющихся в процессе подготовки изделий. При химической активации изделия погружают в разбавленные растворы серной или хлороводородной кислоты (50—100 г/л) или их смеси при температуре 15—30°C на 5—60 с.

После каждой подготовительной операции детали тщательно промывают в водопроводной (питьевой) воде, чтобы освободить их поверхность от остатков загрязнений и химических веществ. Для промывки применяют теплую воду (40—59°C) — после операций обезжиривания, хромирования, горячую воду (60—90°C) — перед сушкой деталей (кроме хромированных цинковых и кадмиевых покрытий) и воду комнатной температуры — во всех остальных случаях. Промывку проводят по одноступенчатому, двухступенчатому противоточному и трехступенчатому противоточному (каскадному) способам. При выборе схемы промывки следует заботиться об экономном расходе воды и улучшении качества отмывки деталей перед покрытием. При противоточной промывке уменьшается расход воды в 5—6 раз по сравнению с одноступенчатой промывкой.

Качество очистки поверхности после химической и электрохимической подготовки (обезжиривания, травления, полирования, активации) оценивается при внешнем осмотре изделия. Поверхность должна быть чистой и равномерно смачиваться водой. Если детали очищены и обезжирены недостаточно тщательно, вода будет собираться в капли. Это самый быстрый, простой, но достаточно эффективный способ оценки качества подготовки. Применение физико-химических методов контроля затруднительно, так как после операций травления поверхность металла очень активна и быстро взаимодействует с растворами и газами, находящимися в воздухе.

Контрольные вопросы

1. Каково назначение подготовки поверхности металлов перед нанесением гальванических покрытий?
2. Назовите механические способы подготовки поверхности деталей перед покрытием.
3. В чем состоит особенность химического обезжиривания в органических растворителях?
4. В каких условиях проводят химическое и электрохимическое обезжиривание металлов?
5. Зачем нужна операция травления черных металлов и каково влияние концентрации кислоты и температуры раствора на скорость этого процесса?
6. Назовите виды ингибиторов травления. Какова их роль?
7. В чем состоит особенность подготовки изделий из легких сплавов (алюминия, титана, магния и их сплавов)?

2.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛАМИ

2.3.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛАМИ

Выбор вида металлического покрытия для изделия зависит от условий эксплуатации изделия, конструкционных особенностей, экономических соображений и других факторов. В чертеже на изделия должны указываться: вид покрытия, который назначается в соответствии с ГОСТ 9.303—84, толщина покрытия по ГОСТ 9.303—84 и обозначение вида покрытия, принятого по ГОСТ 9.306—85. Технологическая схема нанесения покрытия выбирается в зависимости от назначения данного покрытия (защитное, защитно-декоративное, специальное), формы и габаритов деталей, природы покрываемого металла (сталь, латунь, медь, алюминий, цинковый сплав и др.), а также от способа изготовления (штамповка, литье, резание и др.). Помимо данных о покрытии, технологические схемы содержат описание подготовительных, заключительных и промежуточных операций, а также данные о технологическом оборудовании (станционные ванны, автоматы, барабаны, колокола и др.).

Процесс нанесения электрохимических покрытий включает несколько стадий. 1. Предварительная обработка поверхности металлов с целью очистки деталей от жировых загрязнений, оксидов, а также для уменьшения шероховатости (повышение класса шероховатости) путем химической, электрохимической

и механической подготовки. 2. Процесс электроосаждения металлического покрытия (однослойного или многослойного). 3. Заключительная стадия для удаления остатков электролита с деталей промывкой в холодной непроточной воде или в некоторых случаях последовательной промывкой в нейтрализующих растворах и в горячей воде. Сушка деталей в сушильных печах или посредством продувки сжатым воздухом. 4. Дополнительные виды обработки покрытия для придания защитных свойств (пассивирование, хромирование цинковых и кадмиевых покрытий), пропитка маслами и специальными составами оксидированных и фосфатированных изделий или для улучшения декоративного вида окрашиванием анодно-оксидных покрытий алюминия, электрополированием матовых покрытий, а также для удаления водорода из металла (термообработка при 200—250 °С) и др.

На мелкие детали (крепежные, контакты), как правило, наносят покрытия при перемешивании их во вращающихся ваннах барабанного или колокольного типа для обеспечения равномерности покрытия. Более крупные детали размещают на подвесках, которые выполняют из алюминия, титана или других цветных металлов.

Защитно-декоративные покрытия на деталях из стали, латуни и цинкового сплава обычно получают блестящими многослойными, состоящими из последовательно осажденных слоев меди, никеля и хрома. Поверхность покрываемого металла для этого должна быть предварительно отшлифована (сталь) и отполирована (латунь и цинковый сплав). Механические операции очень трудоемки и дороги, поэтому промежуточные слои меди и никеля целесообразно осаждать из специальных электролитов, которые позволяют получать блестящие осадки, не требующие полировки.

В технологичном процессе нанесения таких защитно-декоративных покрытий предусматривается несколько операций обезжиривания и промежуточных промывок перед гальваническим покрытием в растворах, содержащих отдельные компоненты этих электролитов с целью уменьшить возможность загрязнения основного электролита посторонними примесями, на-

пример, обработка в 5 %-ном растворе цианида натрия перед цианидным меднением или в 5 %-ном растворе серной кислоты перед серноокислым меднением и т. д.

2.3.2. ЦИНКОВАНИЕ И КАДМИРОВАНИЕ

Основные физико-химические и механические свойства цинка и кадмия следующие:

	Zn	Cd
Атомный номер	30	48
Атомная масса	65,38	112,41
Плотность при 20 °С, кг/м ³	7133	8650
Температура плавления, °С	419,5	321
Удельное сопротивление при 20 °С, Ом·м	$5,52 \cdot 10^{-8}$	$7,60 \cdot 10^{-8}$
Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)	1,220	2,097
Твердость Н _В , МПа	400	600
металла		
электрохимического покрытия	490—1180	340—490
Стандартный потенциал, В	Zn ↔	Cd ↔
	$\rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2e^-$
	-0,763	-0,403

Цинк — белый металл с синеватым оттенком, довольно крупный в обычных условиях. На сухом воздухе при нормальной температуре не изменяется, во влажном же воздухе покрывается оксидной пленкой и теряет металлический блеск.

Цинк является электроотрицательным активным металлом, поэтому цинковые покрытия электрохимически защищают железо и сталь от коррозии. В коррозионной среде образуется гальваническая пара цинк — железо, в которой железо является катодом, и поэтому не разрушается, пока есть слой цинка. При наличии пор и оголенных мест в покрытии происходит разрушение цинка. Защитная способность цинкового покрытия пропорциональна его толщине. Коррозия цинка может замедляться, если поверхность его покрывается нерастворимыми продуктами коррозии. Скорость коррозии в атмосфере зависит от наличия влаги и промышленных загрязнений.

Цинк — сравнительно дешевый и доступный металл, поэтому он широко применяется для защиты

от коррозии стальных листов, проволоки, ленты, деталей машин, крепежных деталей, трубопроводов и других изделий.

Кадмий — белый металл с серебристым оттенком, пластичный и ковкий. Как и цинк, устойчив в сухом воздухе и окисляется во влажном.

Стандартные потенциалы кадмия и железа различаются мало, поэтому характер защиты покрытия кадмием зависит от условий коррозионной среды. Так, во влажном тропическом и в приморском климате, а также в средах, содержащих хлориды, потенциал кадмия становится электроотрицательнее потенциала железа и кадмий защищает от коррозии черные и цветные металлы не только механически, но и электрохимически, причем надежнее, чем цинк, даже при меньшей толщине покрытия.

Однако кадмий — металл дефицитный, токсичный и значительно дороже цинка. Применение его целесообразно только для покрытия изделий, предназначенных для эксплуатации в типично тропическом климате или для защиты особо важных деталей.

Разработаны технологические процессы получения блестящих покрытий цинком и кадмием в процессе электролиза. Кратковременной химической обработкой цинковых и кадмиевых покрытий можно придавать им различные оттенки, значительно улучшающие внешний вид изделий.

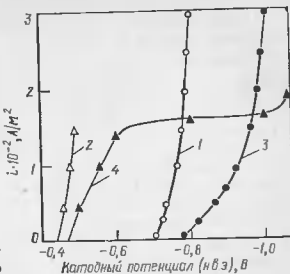
Электролиты для цинкования и кадмирования

Для цинкования и кадмирования предложено много электролитов, в которых металл находится или в виде простых солей — *кислые электролиты* (сульфатные, борфтороводородные, хлоридные) или в виде комплексных соединений (цианидные, пиррофосфатные, аммиакатные, цинкатные и др.). Наибольшее применение получили сульфатные электролиты.

Как видно из рис. 28, цинк и кадмий из кислых электролитов выделяются на катоде при малой катодной поляризации, поэтому осадки имеют грубокристаллическую структуру (кривые 1, 2). Для улучшения качества покрытия в кислые электролиты добавляют поверхностно-активные и коллоидные вещества (декстрин, клей, ОС-20, синтанол и ДС-10 и др.),

Рис. 28. Поляризационные кривые электроосаждения цинка и кадмия из кислых электролитов:

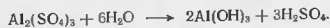
1—215 г/л $ZnSO_4$, 30 г/л $Al_2(SO_4)_3$, 50 г/л Na_2SO_4 (рН=4,5); 2—64 г/л $CdSO_4$, 28 г/л $Al_2(SO_4)_3$, 33 г/л $(NH_4)_2SO_4$ (рН=4,5); 3—то же, что и 1 + декстрин; 4—50 г/л $CdSO_4$, 250 г/л $(NH_4)_2SO_4$, 50 г/л диспергатора ИФ, 15—20 г/л уротропина 15—20 г/л ОС=20 (рН=4±0)



в присутствии катодной поляризации несколько повышается (кривые 3, 4).

Выход кадмия и цинка по току близок к теоретическому и возрастает с повышением плотности тока. Следствием этого является низкая рассеивающая способность кислых электролитов, поэтому покрытия распределяются на поверхности изделий по толщине неравномерно. В связи с этим кислые электролиты пригодны только для покрытия проволоки, листов и других деталей простой конфигурации.

Концентрация водородных ионов в электролите для цинкования должна поддерживаться в определенных пределах рН = 3,5 ÷ 4,5. При снижении кислотности ухудшается качество осадков, а при повышении — снижается выход металла по току. В присутствии сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ значение рН электролита не может повышаться более 4,5, так как в результате гидролиза сульфата алюминия выделяется серная кислота:



В кислых электролитах для кадмирования кислотность может изменяться в пределах рН = 4,5 ÷ 5,5.

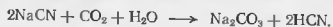
Для повышения электропроводности в кислые электролиты добавляют сульфаты натрия или аммония. Кислые электролиты устойчивы, просты по составу, с ними работают обычно при комнатной температуре.

Ниже приведен состав наиболее распространенных электролитов (в г/л):

Цинкование	Кадмирование
ZnSO ₄ 200—250	CdSO ₄ 40—60
Na ₂ SO ₄ 50—100	(NH ₄) ₂ SO ₄ 240—250
Al ₂ (SO ₄) ₃ 20—30	Препарат ОС-20 0,7—1,2
Декстрин 8—10	Диспергатор НФ 50—100
	Уротропин 15—20

Электролиз ведут при плотности тока на катоде 100—400 А/м² для цинкования и 80—120 А/м² для кадмирования; температура электролита 15—30°C.

Щелочно-цианидные электролиты наиболее универсальны. Они обеспечивают равномерное распределение осадков по толщине на деталях сложной конфигурации, причем осадки имеют тонкокристаллическую структуру в широком интервале плотности тока. Недостатком этих электролитов является неустойчивость состава и токсичность из-за разложения цианида. При взаимодействии с диоксидом углерода воздуха цианиды, входящие в состав электролита, постепенно разлагаются с образованием очень ядовитой синильной кислоты:



Щелочно-цианидные электролиты для цинкованияготавливаются из трех компонентов: цинка (в виде оксида, гидроксида или цианида), цианида натрия и едкой щелочи. При взаимодействии этих компонентов в водном растворе образуются комплексные цианиды цинка и цинкаты соединения:



Между цианидным и цинкатым комплексными соединениями цинка в растворе устанавливается динамическое равновесие, которое сдвигается в сторону повышения концентрации того или другого в зависимости от концентрации простого цианида или щелочи. Из-за отсутствия методики трудно определить количество цианидного и цинкатыного комплексов в отдельности, а следовательно, и концентрацию простого цианида и свободной щелочи. Поэтому обычно в составе электролита указывается их общее содержание.

Электролитическое выделение цинка из щелочно-цианидных комплексных соединений протекает при

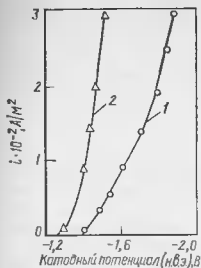


Рис. 29. Поляризационные кривые электроосаждения цинка из комплексных электролитов:

1—1 моль экв/л ZnO, 2,5 моль экв/л NaCN(общ), 1,7 моль экв/л NaOH(общ) (pH=13,3); 2—2,025 моль экв/л ZnO, 2 моль экв/л NaOH(общ), 1 г/л ПЭН

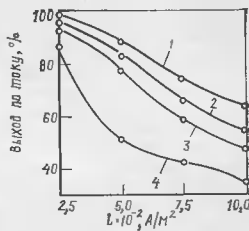


Рис. 30. Влияние плотности тока на выход цинка по току из цианидного электролита. Состав электролита:

60 г/л Zn(CN)₂, 75 г/л NaOH. NaCN и Zn в соотношении 2 : 1 (1); 2,25 (2); 2,5 : 1 (3); 2,75 : 1 (4)

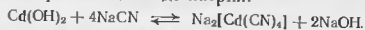
высокой катодной поляризации (рис. 29, кривая 1). При этом с увеличением концентрации цианида и повышением плотности тока выход металла по току сильно снижается (рис. 30). Эти два фактора обуславливают образование наиболее мелкокристаллических и равномерных по толщине осадков из щелочно-цианидных электролитов по сравнению с осадками из других электролитов.

В отсутствие щелочи из цианидных электролитов выделяются мелкокристаллические светлые осадки при высоких плотностях тока, однако выход металла по току при этом очень низкий. В отсутствие цианида из цинкатыных комплексов электроосаждение цинка протекает с высоким выходом по току, но при низких плотностях тока на катоде образуются губчатые осадки. Таким образом, совместное присутствие в электролите цианидного Na₂[Zn(OH)₄] и цианидного Na₂[Zn(CN)₄] комплексов цинка с натрием способствует образованию доброкачественных покрытий при широком интервале плотности тока с высоким выходом металла по току.

В щелочно-цианидных электролитах наряду с основными компонентами $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ и $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ необходимо избыточное содержание простого цианида и щелочи. В отсутствие их может наступить гидролиз комплексных соединений с образованием труднорастворимых солей цинка. Кроме того, при недостатке простого цианида и щелочи аноды пассивируются, покрываясь слоем $\text{Zn}(\text{CN})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Вследствие этого анодный потенциал становится настолько электроположительным, что на аноде происходит выделение кислорода. Аноды растворяются значительно меньше, поэтому нарушается состав электролита и ухудшается качество осадка.

Для замены токсичных щелочно-цианидных электролитов разработаны составы цинковых электролитов, содержащих органические вещества, из которых можно получить осадки хорошего качества в широком интервале плотностей тока. Например, в присутствии добавки 1 г/л полиэтиленimina катодные потенциалы сдвигаются резко в отрицательную сторону, и вследствие выделения водорода выход по току цинка уменьшается, что обуславливает равномерное распределение металла на катоде (рис. 29, кривая 2).

В состав цианидных электролитов для кадмирования входят комплексная цианидная соль кадмия $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, простой цианид натрия NaCN и карбонаты. Для приготовления такого электролита можно использовать CdO , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Cd}(\text{CN})_2$, которые растворяют в цианиде натрия:



В отличие от цинка кадмий в щелочи не растворяется и не образует соответствующих соединений. Щелочь, выделяющаяся при приготовлении электролита, повышает электропроводность раствора.

Для цинкования и кадмирования деталей рекомендуются щелочно-цианидные электролиты состава (г/л):

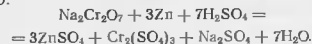
Цинкование		Кадмирование	
ZnO	10—18	CdO	25—40
NaCN _(общ)	20—30	NaCN _(общ)	80—130
NaOH	50—70	NaOH	20—30
Na ₂ S	0,5—5	Na ₂ SO ₄	40—60

Электролиз ведут при плотности тока 50—200 А/м², температура электролита 15—40°C. Для получения блестящих осадков цинка и кадмия в цианидный электролит вводят блескообразующие добавки БЦУ или БЦ-1, БЦ-2 (3—4 г/л) при цинковании и добавку Лимеда БК-2С (18—21 г/л) при кадмировании.

Освещение и хроматирование цинковых и кадмиевых покрытий

Для сохранения внешнего вида и предохранения от коррозии после осаждения цинковых и кадмиевых покрытий изделия подвергают *осветлению* в 20—30%-ном растворе азотной кислоты и *хроматированию* в растворах триоксида хрома или бихромата натрия с добавкой серной или азотной кислоты. Операции осветления и хроматирования можно проводить как отдельно, так и совместно.

В процессе хроматирования протекает реакция восстановления хрома шестивалентного до трехвалентного:



Одновременно происходит частичное растворение цинка:



Вследствие понижения кислотности раствора и гидролиза $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ на поверхности металла образуются основные хроматы и покрытие приобретает радужную золотисто-желтую окраску. В результате такой обработки коррозионная стойкость покрытий при хранении и транспортировке значительно повышается.

Для одновременного осветления и хроматирования рекомендуется раствор состава (в г/л): 15—30 HNO_3 , 25—30 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10—20 Na_2SO_4 .

Обработку изделий ведут при температуре 15—30°C в течение 6—18 с.

Контрольные вопросы

1. Каково назначение и области применения цинковых и кадмиевых покрытий?

- Сравните структуру осадков из кислых и комплексных электролитов цинкования и кадмирования. Каково назначение компонентов растворов?
- Чем можно объяснить высокую рассеивающую способность шанидных электролитов для цинкования?
- Каково назначение последующей химической обработки цинковых и кадмиевых покрытий (осветления и хроматирования)?

2.3.3. ОЛОВЯНИРОВАНИЕ И СВИЦЕВАНИЕ

Основные физико-химические и механические свойства олова и свинца следующие:

	Sn	Pb
Атомный номер	50	82
Атомная масса	118,69	207,2
Валентность	II, IV	II, IV
Плотность при 20 °С, кг/м ³	7280	11340
Температура плавления, °С	231,9	327,3
Удельное сопротивление при 20 °С, Ом/м	11,5 · 10 ⁻⁸	20,7 · 10 ⁻⁸
Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)	Sn ²⁺ 2,214 Sn ⁴⁺ 1,107	Pb ²⁺ 3,865
Твердость H _v , МПа		
металла	100—120	40
электролитического покрытия	118—200	100
Стандартный потенциал, В.	Sn ⇌ ⇌ Sn ²⁺ + 2e ⁻ -0,136	Pb ⇌ ⇌ Pb ²⁺ + 2e ⁻ -0,126

Олово на воздухе окисляется медленно, сернистые соединения на него почти не влияют. В разбавленных растворах неорганических кислот без нагревания олово не растворяется.

При пониженной температуре (ниже -13 °С) олово подвергается аллотропическому переходу из устойчивой при обычных условиях β-модификации в α-форму (серое порошкообразное олово). В результате компактное олово превращается («оловянная чума») в серый порошок. Этот процесс можно предотвратить оплавлением олова или добавлением к нему других металлов, таких, как свинец, висмут, сурьма.

Олово на стали проявляет катодный характер защиты, так как потенциал его имеет более положительное значение по отношению к железу. Однако в среде органических кислот, содержащихся, например, во многих пищевых средах, олово образует ком-

плексные соединения с ним, и потенциал его становится более электроотрицательным. В этих условиях олово является анодным покрытием и защищает железо электрохимически. Даже тонкие покрытия олова толщиной 0,5—1,5 мкм достаточно надежно защищают жель от коррозии в пищевых средах.

Соединения олова нетоксичны, поэтому его используют в изготовлении тары для пищевых продуктов, особенно широко — в производстве белой жести для консервной промышленности. Оловом и его сплавам (олово — свинец, олово — висмут) покрывают детали под пайку при изготовлении печатных плат, электрических контактов и других монтажных элементов в радиотехнической, электронной и других отраслях промышленности.

Оловянирование используют также для защиты медного кабеля от воздействия серы, содержащейся в резиновой изоляции. Ранее широко применявшийся горячий метод покрытия почти полностью вытеснен электрохимическим. При этом достигается существенная экономия дорогого и дефицитного олова. Недостатком оловянных покрытий на меди и ее сплавах является самопроизвольное образование нитевидных кристаллов («усов»). Этот процесс значительно замедляется при нанесении перед оловянированием тонкого слоя никеля.

Свинец проявляет хорошую устойчивость в серной кислоте и сернистых соединениях. На этом основано применение свинцовых покрытий. Свинец, как и олово, для стали не является электрохимической защитой, так как нормальные потенциалы их электроположительнее потенциала железа. Однако при большой толщине (до 300 мкм), когда покрытие становится практически беспористым, свинцовые покрытия защищают детали из черных металлов в условиях непосредственного контакта с серной и хромовой кислотами и растворами их солей. Соединения свинца очень токсичны, и покрытие свинцом недопустимо для изделий бытового назначения.

Электролиты для оловянирования

Электролиты, применяемые для оловянирования, можно разделить на кислые и щелочные. К кислым электролитам относятся сернокислые, хлоридфторидные

и борфтороводородные, а к щелочным — станинаты и пирофосфатные.

Из кислых электролитов оловянирования наиболее распространены серникоислые электролиты, основными компонентами которых являются сульфат олова, серная кислота и органические поверхностно-активные вещества. В отсутствие органических добавок нельзя получить доброкачественные осадки олова (в этом случае на катоде образуются игольчатые, дендритообразные рыхлые осадки). Это объясняется тем, что олово из кислых растворов выделяется на катоде из простых гидратированных ионов Sn^{2+} почти без поляризации (рис. 31, кривая 1). Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на катоде, образуют сплошную пленку, которая затрудняет проникновение через нее и разряд ионов олова. В результате происходит резкое торможение процесса и катодные потенциалы значительно (на 0,4—0,5 В) смещаются в сторону электроотрицательных значений (кривая 2), при этом осадки получают мелкозернистыми, плотными и гладкими.

Для предупреждения гидролиза солей олова, окисления олова до четырехвалентного состояния, а также для повышения электропроводности в электролит вводят значительное количество серной кислоты (50—100 г/л). Большая концентрация кислоты не отражается на выходе металла по току: он остается близким к 100%, так как перенапряжение водорода на олове очень высокое. Скорость осаждения



Рис. 31. Поляризационные кривые электроосаждения олова из кислых и щелочных электролитов при 25°C:

1—0,5 моль экв/л SnSO_4 , 1,8 моль экв/л H_2SO_4 ; 2—0,5 моль экв/л SnSO_4 , 1,8 моль экв/л H_2SO_4 , 1 г/л стальной клей, 10 г/л—крезола; 3—1,5 моль экв/л Na_2SnO_3 , 0,25 моль/л NaOH

олова из кислых электролитов выше, чем из щелочных, так как электрохимический эквивалент двухвалентного олова в два раза больше, чем четырехвалентного. Преимуществом кислых электролитов является также более высокая допустимая плотность тока и выход по току. В кислых электролитах с повышенным содержанием олова при перемешивании плотность тока может достигать 3000 A/m^2 , например, при электрохимическом оловянировании стальной полосы в конвейерных автоматах.

Кислые электролиты работают при комнатной температуре, они просты по составу и достаточно устойчивы. Однако рассеивающая способность их ниже, чем щелочных, поэтому их используют для покрытия деталей простой и средней по сложности конфигурации.

Для оловянирования применяют обычно электролит состава (в г/л): SnSO_4 (25—50), H_2SO_4 (50—100), препарат ОС-20 (2—5). Электролиз ведут при температуре 15—30°C и плотности тока 100—200 A/m^2 .

Для получения блестящих покрытий оловом из серникоислых электролитов предложены добавки органических соединений различных классов: амины, альдегиды, кетоны, спирты и др., вводимые как в виде индивидуальных веществ, так и в виде продуктов их взаимодействия друг с другом. В МХТИ им. Д. И. Менделеева разработана блескообразующая добавка на основе спиртового раствора корнчиного альдегида, о-анилидина и продуктов их взаимодействия—Н-3. Введение Н-3 в электролит совместно с неионогенным ПАВ и формалином позволяет получать блестящие покрытия оловом при высоких плотностях тока до 120—150 A/m^2 . Электролит стабилен, позволяет работать при комнатной температуре без перемешивания.

Станинаты электролиты для оловянирования, относящиеся к щелочным электролитам, обычно содержат комплексный станиат натрия $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ или калия $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и свободную щелочь NaOH или KOH для предупреждения гидролиза комплексных солей олова и повышения электропроводности раствора.

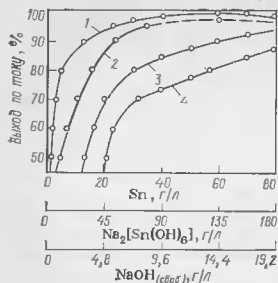
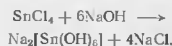


Рис. 32. Влияние состава щелочного электролита на катодный выход олова по току при различных плотностях тока:

1—85; 2—110; 3—220; 4—350 А/м² (температура электролита 65 °С)

Станнат натрия получается при взаимодействии тетрагидрида олова и щелочи:

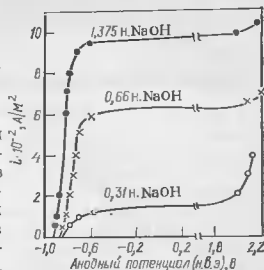


Олово в щелочном электролите частично может находиться также и в двухвалентной форме в виде станната $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, который является вредной примесью, вызывающей образование губчатого осадка. При накоплении станната более 0,005 н. нужно окислять его пероксидом водорода.

Электроосаждение олова из комплексных анионов $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ протекает при высокой катодной поляризации (400—600 МВ) (см. рис. 31, кривая 3), что способствует образованию плотных мелкокристаллических осадков олова. Как видно из рис. 32, выход олова по току из станнатных электролитов ниже, чем из кислых растворов, и сильно уменьшается с повышением плотности тока. Электропроводность станнатного электролита высокая благодаря наличию щелочи. Таким образом, в станнатных электролитах ярко выражены все факторы, обуславливающие равномерное распределение тока и металла по поверхности катода. Поэтому станнатные электролиты можно применять для покрытия деталей с профилем любой сложности. Осадки хорошего качества получаются только при температуре электролита 60—70 °С, при более низкой температуре образуются рыхлые губчатые осадки.

Из калийстаннатного электролита олово осаждается в более широком интервале плотностей тока и с более высоким выходом по току. Это объясняется лучшей растворимостью $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и лучшей электропроводностью КОН по сравнению с NaOH.

Рис. 33. Влияние концентрации свободной щелочи в станнатном электролите на зависимость анодный потенциал—плотность тока. Температура электролита 70 °С



Анодный процесс при оловянировании из щелочных электролитов имеет отличительные особенности. При низких плотностях тока аноды из олова растворяются с образованием ионов Sn^{2+} , которые оказывают вредное влияние на катодный процесс. Растворение анодов в виде четырехвалентных соединений олова достигается только при повышенной плотности тока (300—400 А/м²). При этом аноды частично пассивируются, покрываясь пленкой золотисто-желтого цвета, которая сохраняется и при более низких плотностях тока (100—200 А/м²). Наличие этой пленки на оловянных анодах свидетельствует о нормальном растворении анодов в виде Sn^{4+} . Можно применять также комбинированные аноды: растворимые из олова и нерастворимые из нержавеющей стали, на которых происходит окисление $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$.

Как видно на рис 33, с повышением концентрации щелочи в электролите плотность тока, при которой наступает пассивирование анодов, увеличивается. При слишком высокой анодной плотности тока наступает полное пассивирование анодов и начинается процесс выделения кислорода. Для нормального растворения анодов содержание свободной щелочи поддерживается в определенных пределах. Слишком большой избыток щелочи может снижать выход металла по току и предел допустимой плотности тока на катоде. Поэтому рекомендуется при содержании станната 30, 60 г/л и более концентрацию свободной щелочи поддерживать 10, 15 и 20 г/л соответственно.

Для оловянирования деталей сложной конфигурации из станнатного электролита обычно применяют электролит состава (г/л): $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ (45—90), $\text{NaOH}_{\text{своб}}$ (7—17), CH_3COONa (15). Электролиз

ведут при температуре 60—80°C и плотности тока 50—200 А/м².

Электролиты для свинцевания

Известно много электролитов для свинцевания как кислых (борфтороводородные, кремнефтороводородные, перхлоратные, фенолсульфоновые, сульфаматные, ацетатные), так и щелочных (плюмбитные, пиродифосфатные). В промышленности применяют в основном борфтороводородные и фенолсульфоновые электролиты. Осадки хорошего качества получаются только в присутствии органических добавок — регуляторов роста кристаллов (клей, желатин и др.).

Свинец в электролите находится в виде солей борфтороводородной кислоты $Pb(BF_4)_2$ или фенолсульфоновой $Pb(HOC_6H_4SO_3)_2$, от концентрации которых зависит допустимая плотность тока. Увеличение концентрации соли свинца в сочетании с перемешиванием электролита позволяет увеличить плотность тока от 50—200 А/м² до 400 А/м². В электролите необходим избыток соответствующей кислоты HBF_4 или $HOC_6H_4SO_3H$ для предупреждения гидролиза солей свинца и повышения электропроводности раствора.

Для свинцевания обычно применяют электролиты состава (г/л):

Борфтороводородный		Фенолсульфоновый	
$Pb(BF_4)_2$	125—200	$Pb(HOC_6H_4SO_3)_2$. .	170—180
HBF_4	40—60	$HOC_6H_4SO_3H_{своб}$. .	20—25
Клей столярный . .	0,5—1	Клей столярный . .	0,4—0,5

Электролиз проводят при температуре электролита 15—30°C и плотности тока 50—200 А/м². Аноды выполняют из свинца; соотношение анодной к катодной поверхности 1 : 1.

Контрольные вопросы

1. Каковы физико-химические свойства и области применения покрытий оловом и свинцом?
2. Сравните структуру осадков из кислых и щелочных электролитов оловянирования. Каково назначение компонентов электролита?
3. Зачем вводят поверхностно-активные вещества в кислые электролиты оловянирования?

4. Какие особенности анодного процесса в стannатном электролите?
5. Назовите наиболее распространенные электролиты для свинцевания. Каково назначение компонентов электролита?

2.3.4. МЕДНЕНИЕ, НИКЕЛИРОВАНИЕ И ХРОМИРОВАНИЕ

Медные, никелевые и хромовые покрытия предназначены главным образом для защитно-декоративной отделки изделий, когда одновременно с защитой от коррозии необходимо улучшить их внешний вид. Типичными защитно-декоративными покрытиями являются многослойные покрытия никель — хром, медь — никель и медь — никель — хром.

Изделия из стали, цинковых сплавов и других металлов и сплавов покрывают медью (20—35 мкм), никелем (10—20 мкм) и хромом (0,25—1 мкм). Покрытия никелем стали, меди или ее сплавов без внешнего слоя хрома могут надежно служить только в легких условиях эксплуатации изделий.

Основные физико-химические и механические свойства меди, никеля и хрома следующие:

	Cu	Ni	Cr
Атомный номер	29	28	24
Атомная масса	63,546	58,70	51,996
Валентность	I, II	I, II, III, IV	II, III, V, VI
Плотность при 20°C, г/см ³	8920	8930	7160
Температура плавления, °C	1083	1452	1890
Удельное сопротивление при 20°C, Ом·м	$1,67 \cdot 10^{-8}$	$6,84 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$
Электрохимический эквивалент г/(А·ч) . .	$Cu^{2+} 2,372$ $Cu^{+} 1,186$	$Ni^{2+} 1,0950$	$Cr^{2+} 0,647$ $Cr^{3+} 0,324$
Твердость НВ, МПа . .	600—1500	1500—6500	800
металла	5398—6370	2943—3930	10000
покрытия			
Стандартный потенциал, В	Cu \rightleftharpoons $Cu^{2+} + 2e^{-}$ $+0,337$	Ni \rightleftharpoons $Ni^{2+} + 2e^{-}$ $-0,250$	Cr \rightleftharpoons $Cr^{3+} + 3e^{-}$ $-0,744$

На воздухе во влажной атмосфере медь легко окисляется, покрываясь слоем оксидов и основных солей, поэтому в качестве самостоятельного покрытия медь без дополнительной обработки не применяется. Наиболее широкое распространение электролитические осадки меди получили в качестве подслоя, наносимого перед никелированием и хромированием стали и цинковых сплавов, а также для защиты от

цементации и в гальванопластике для получения металлических копий. В настоящее время электроосаждение меди стали широко применять для получения функциональных покрытий в радиоэлектронной промышленности при производстве печатных плат.

Покрытие никелем используют для защиты от коррозии и для декоративной отделки деталей автомобилей, велосипедов, различных приборов, хирургических инструментов, предметов домашнего обихода и т. д. Никель отличается высокой коррозионной стойкостью на воздухе, в растворах щелочей и некоторых кислот благодаря сильно выраженной способности к пассивированию.

Никелевое покрытие проявляет катодный характер защиты относительно железа и его сплавов, так как имеет более электроположительный потенциал, чем железо. Надежная защита от коррозии основного металла достигается, только если покрытие не имеет пор, т. е. при достаточно большой его толщине (20—25 мкм).

Медные и никелевые покрытия можно получать блестящими вследствие того, что в процессе осаждения сглаживается микрорельеф основного металла. При этом сокращается объем трудоемких операций механической подготовки поверхности (шлифование и полирование) до и после нанесения слоя никеля, улучшаются условия труда, а также экономические показатели процесса.

Наиболее эффективными являются многослойные (2—3 слоя) никелевые покрытия, защитная способность которых намного выше однослойных благодаря электрохимической защите внутри никелевых слоев и механической защите, обусловленной различной структурой слоев никеля. Распространены двух- и трехслойные покрытия матовым и блестящим никелем, в которых сочетаются первый слой, не содержащий серы, и последующие слои с включением различного количества серы, которые получают из электролитов с серосодержащими выравнивающими органическими добавками. Так как потенциал никеля, содержащего серу, имеет более отрицательное значение, чем потенциал никеля без включения серы, второй слой электрохимически (анодно) защищает от коррозии первый слой никеля и, таким образом, обес-

печивается более высокая защитная способность покрытия в целом.

Для никелирования широко применяется покрытие, называемое «сид-никель», включающее первый блестящий слой никеля и второй слой, получаемый из электролита, содержащего в виде суспензии каолин или другие твердые токонепроводящие частицы. Для защитно-декоративной отделки можно еще осаждать и слой хрома. В ходе электролиза токонепроводящие частицы осаждаются вместе с никелем, включаясь в осадок до 10%. Слой хрома благодаря наличию токонепроводящих частиц в никеле осаждается с образованием очень большого числа мелких пор (от 20000 до 50000 на 1 см²). У покрытия, полученного таким способом, коррозия никеля протекает более равномерно по всей поверхности и замедляется в объеме покрытия (перпендикулярно к поверхности основного металла).

Различные оптические детали покрывают черным никелем; такие покрытия обладают значительной светопоглощающей способностью.

В некоторых случаях, особенно для покрытия деталей очень сложного профиля из стали, алюминия, меди, латуни, применяется химический способ никелирования без наложения электрического тока.

Хром относится к электроотрицательным металлам, однако на воздухе и в окислительных средах хром пассивируется, и потенциал становится +1,19 В, т. е. приближается к потенциалам благородных металлов.

На воздухе хром сохраняет блеск; устойчив в органических кислотах, азотной кислоте и в среде сероводорода. Хромовые покрытия растворяются в горячей серной и хлороводородной кислотах (при комнатной температуре).

Хромовые покрытия бывают защитно-декоративные и специальные. Защитно-декоративные блестящие хромовые покрытия толщиной до 1 мкм наносят на подслои меди или никеля. Для этих целей непосредственно на сталь хром не осаждают ввиду того, что в оголенных местах, порах и трещинах сталь будет разрушаться, так как она является анодом по отношению к хрому. Защитно-декоративное хромирование широко применяется для покрытия частей ав-

томобилей, мотоциклов, велосипедов, вагонов, при изготовлении различных приборов и т. д.

Специальные хромовые покрытия толщиной 0,005—1 мм предназначены для улучшения механических свойств поверхности стали. Можно получить хромо-вые покрытия с очень высокой твердостью, жаро- и износостойкостью. Они в несколько раз повышают износостойкость и увеличивают срок службы деталей двигателей внутреннего сгорания, режущего и измерительного инструмента, различных штампов, матриц и многих других изделий.

Электролиты для меднения

Электрохимическое осаждение меди производится из кислых и щелочных (комплексных) электролитов. К первому типу относятся сернокислые и борфторводородные электролиты, к щелочным электролитам — цианидные и пиррофосфатные.

В кислых электролитах медь находится в виде гидратированных ионов, разряд их на катоде протекает без особых затруднений, и поэтому катодная поляризация незначительна (рис. 34, кривая 1). Осадки меди имеют крупнокристаллическую структуру, но они плотные и компактные. Выход меди по току близок к 100%, и допустимые плотности тока довольно высокие, особенно при проведении электролиза в условиях повышенной температуры и перемешивания электролита.

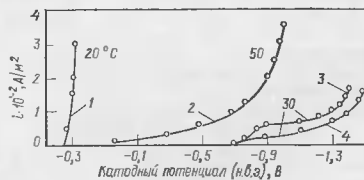


Рис. 34. Поляризационные кривые электроосаждения меди из различных электролитов:

1—1,5 моль экв/л CuSO_4 , 1,5 моль экв/л H_2SO_4 ; 2—0,72 моль экв/л CuSO_4 ; 3,85 моль экв/л $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (общ.); 3—0,94 моль/л CuCN , 0,20 моль/л NaCN (общ.); 4—0,94 моль/л CuCN , 0,45 моль/л NaCN (общ.)

Распределение тока и металла по поверхности катода сложного профиля неравномерное, что является большим недостатком кислых электролитов. Кроме того, в кислых электролитах происходит контактное выделение меди на более электроотрицательных металлах (сталь, сплавы цинка и др.) в виде осадка, который плохо связан с основой и легко отделяется вместе с последующим покрытием. Поэтому перед меднением из кислого электролита на детали из стали или цинкового сплава необходимо наносить тонкий слой меди из цианидного электролита или слой никеля.

Сернокислые электролиты для меднения просты, устойчивы и не требуют частой смены состава. Основными компонентами этих электролитов являются $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4 .

В кислом электролите медь (анод) растворяется с образованием в растворе двухвалентных ионов, которые восстанавливаются на катоде. Это видно из значений нормальных потенциалов меди: $\text{Cu}/\text{Cu}^+ = -0,51 \text{ В}$; $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = +0,337 \text{ В}$; $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+} = +0,15 \text{ В}$. Однако в растворе в присутствии металлической меди протекает реакция диспропорционирования:



в результате которой в растворе появляется небольшое количество ионов одновалентной меди (около 10^{-3} моль/л). С повышением температуры и понижением кислотности электролита концентрация Cu^+ увеличивается и выпадает губчатая металлическая медь (реакция сдвигается влево), которая ухудшает качество осадка меди на катоде. При высокой кислотности не происходит накопления ионов Cu^+ , так как одновалентная медь окисляется кислородом воздуха:



Наряду с этим с повышением содержания кислоты увеличивается электропроводность раствора и, следовательно, снижается напряжение на ванне. При недостатке кислоты возможен гидролиз соли одновалентной меди с образованием оксида Cu_2O , который загрязняет электрохимический осадок:



Допустимый предел плотности тока в сернокислых электролитах может быть повышен увеличением концентрации соли меди в электролите, температуры и интенсивности перемешивания раствора. Выход меди по току близок к теоретическому, т. е. около 100 %.

Примерный состав сернокислого электролита для меднения (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150—250
H_2SO_4	50—70

Электролиз проводят при температуре электролита 25—45°C и плотности тока 100—600 А/м²; при плотности тока выше 200 А/м² электролит необходимо перемешивать.

Предложен ряд кислых электролитов для получения блестящих и выравнивающих осадков меди, содержащих специальные добавки органических веществ: нафталиндисульфокислоту, карбамид, тиокарбамид, сульфирол-8, полиакриламид, производные аминов и т. д. Наиболее эффективными блескообразующими добавками являются препараты БС-1 и БС-2, а также Лимеда Л-2А, которые вводят в электролит вместе с NaCl в количестве 0,03—0,15 г/л.

Борфтороводородные электролиты для меднения состоят из медной соли борфтороводородной кислоты, борфтороводородной и борной кислот. Растворимость борфторида меди значительно выше, чем сульфата, поэтому допустимые плотности тока в этих электролитах более высокие, особенно при перемешивании. Структура осадков меди, получаемых из борфтороводородных электролитов, лучше, чем медных осадков, выделяемых из других кислых электролитов, но рассеивающая способность электролита невысокая.

Примерный состав борфтороводородного электролита для меднения (в г/л):

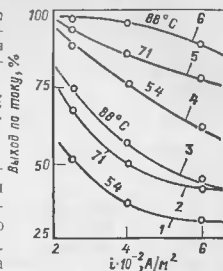
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	225—450
HBF_4	15—30
H_3BO_3	20—30

Борная кислота необходима для связывания ионов фтора, образующихся в результате частичного гидролиза HBF_4 :



Рис. 35. Влияние состава медного цианидного электролита, температуры и плотности тока на выход металла по току. Состав электролита:

1, 2, 3—26,2 г/л CuCN , 34,5 г/л NaCN , 60 г/л селитровой соли, 30 г/л Na_2CO_3 ;
4, 5, 6—41,2 г/л CuCN , 51 г/л NaCN , 60 г/л селитровой соли, 30 г/л Na_2CO_3

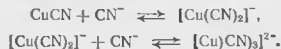


Для приготовления электролита карбонат меди растворяют в борфтороводородной кислоте, после чего добавляют борную кислоту. Кислотность электролита должна быть в пределах $\text{pH} = 0,8 \div 1,7$; температура 25—50°C, плотность тока до (20—30) 10² А/м².

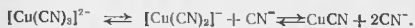
В **комплексных электролитах** для меднения медь находится в растворе в виде комплексных анионов (цианидные, пирфосфатные) или комплексных катионов (сульфатно-аммониевые, этилендиаминные). Равновесные и катодные потенциалы в комплексных электролитах сдвинуты в область электроотрицательных значений, причем катодная поляризация наибольшая в цианидных электролитах, особенно при избытке цианида (см. рис. 34, кривые 3, 4).

Осадки, выделяемые из цианидных электролитов, очень мелкозернистые, и рассеивающая способность электролита высокая. Поэтому цианидные электролиты незаменимы для покрытия деталей сложного рельефа. Формированию мелкозернистой структуры способствует также уменьшение выхода меди по току с повышением плотности тока (рис. 35).

В цианидных электролитах основными компонентами являются цианид меди CuCN и цианид натрия или калия NaCN , KCN . При растворении этих компонентов образуются комплексные соединения одновалентной меди, при электролизе которых на катоде осаждается металлическая медь. Комплексные соединения образуются по следующей схеме:



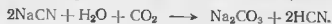
Комплексные анионы $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ диссоциируют, и в зависимости от температуры, соотношения концентрации Cu и CN^- и значения pH в растворе устанавливается равновесие между различными формами анионов:



Константы нестойкости комплексных цианидов очень малы, поэтому концентрация простых ионов меди незначительна.

Необходимо, чтобы, кроме цианида, который связан с медью в комплексном соединении $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$, электролит содержал простой цианид NaCN для предупреждения гидролиза комплексов меди и обеспечения нормального растворения анодов. При недостатке простого цианида аноды пассивируются, покрываясь пленкой малорастворимых солей. При этом содержание меди в растворе быстро уменьшается, снижается выход по току и ухудшается качество осадка. Когда необходимо процесс вести интенсивно, т. е. при повышенной температуре и высокой плотности тока, концентрацию простого цианида снижают до 5—10 г/л. В этом случае в раствор добавляют депассиваторы анодов, например сегнетову соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (30—60 г/л) или роданид калия KCNS (10—15 г/л). Кроме того, для повышения электропроводности в электролит вводят небольшое количество щелочи.

В результате взаимодействия цианида с диоксидом углерода в цианидных электролитах обычно накапливаются карбонаты и выделяется циановодород:



Циановодород сильно ядовит, поэтому цианидные электролиты очень токсичны, что является большим недостатком, ограничивающим их применение.

Если электролиз ведут при температуре до 40—50°C, плотность тока может быть повышена до 300 А/м², при этом скорость осаждения меди значительно увеличивается. Однако следует учитывать, что при этих условиях ускоряется разложение простого цианида с образованием циановодорода, поэтому электролиз следует проводить в условиях сильно действующей вентиляции.

Весьма положительное влияние на качество осадка меди оказывает применение реверсированного тока: осадки становятся более гладкими, ровными, полублестящими. При плотностях тока более 200 А/м² обрабатывают реверсированным током при отношении времени обработки на катоде к времени обработки на аноде 10:1.

Примерный состав цианидного электролита для меднения (в г/л):

CuCN	50—70	NaOH	10—15
NaCN	5—10	Сегнетова соль	30—60

Электролиз ведут при 40—50°C и плотности тока 100—500 А/м². Выход по току составляет 70—80 %.

Пирофосфатные электролиты, а также этилендиаминовые, триполифосфатные, полиэтиленполиаминовые и роданидные разработаны для замены токсичных цианидных электролитов. Из них первые два получили наибольшее применение.

Из пирофосфатных электролитов медь осаждается при высокой катодной поляризации (см. рис. 34, кривая 2), особенно при большом соотношении концентрации P_2O_7 и Cu . В этих условиях получают мелкокристаллические плотные осадки меди, имеющие прочное сцепление с основой и равномерное распределение на покрываемой поверхности.

В состав пирофосфатных электролитов входит комплексная соль пирофосфата меди $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$, пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и двухзамещенный фосфат натрия Na_2HPO_4 . В щелочном растворе при pH = 8 медь находится в основном в виде комплексных анионов $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, которые образуются при диссоциации комплексной соли:



При pH < 8 возрастает содержание комплекса $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$. Для повышения устойчивости комплексной соли в растворе поддерживается избыток пирофосфата натрия в количестве 100—200 г/л.

Прочность сцепления медного покрытия со сталью, с цинковыми и алюминиевыми сплавами улучшается, если тонкий слой меди осаждают из электролита с высоким содержанием свободного пи-

рофосфата натрия (80—100 г/л) и малым содержанием меди (1—2,5 г/л) в течение 0,5—2 мин (предварительное меднение). Потенциал меди в таком растворе значительно электроотрицательнее железа, поэтому контактного вытеснения меди не происходит. Для последующего наращивания слоя меди увеличивают концентрацию электролита и скорость электролиза.

Аноды в пирофосфатном электролите пассивируются при недостатке свободного пирофосфата, высокой анодной плотности тока и пониженной температуре. Поэтому необходимо поддерживать соотношение анодной и катодной поверхностей не менее 2 : 1. Нормальному растворению анодов способствует добавление в электролит Na_2HPO_4 (60—100 г/л) или водного аммиака (1—3 г/л), лимонной кислоты (5—15 г/л) и др.

Примерный состав пирофосфатного электролита для меднения (в г/л):

CuSO_4	45—55	5-Сульфосалициловая кислота, монопотриевая соль	25—35
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	300—340		

Электролиз проводят при 50—60°C и плотности тока 50—150 A/m^2 ; $\text{pH} = 8,2 \div 8,9$.

Электролиты для никелирования

Электрохимическое осаждение никеля производится из сульфатно-хлоридных, борфторводородных и сульфаматных электролитов.

Наиболее распространен сульфатно-хлоридный электролит. Процесс выделения никеля из растворов простых солей сопровождается высокой катодной поляризацией, которая резко снижается с повышением температуры (рис. 36).

Осадки никеля имеют мелкокристаллическую структуру благодаря значительному перенапряжению в процессе электроосаждения.

Рассеивающая способность электролитов для никелирования недостаточна. Это объясняется тем, что в интервале рабочих плотностей тока от 100 до 500 A/m^2 катодные потенциалы изменяются мало, а выход никеля по току повышается (рис. 37).

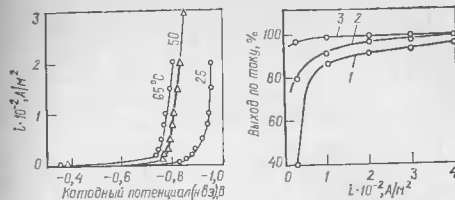


Рис. 36. Поляризационные кривые электроосаждения никеля из электролита, содержащего 150 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 30 г/л H_2BO_3 ($\text{pH} = 4,0$).

Рис. 37. Зависимость выхода никеля по току из электролита, содержащего 140 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 25 г/л H_2BO_3 , от плотности тока.

Условия электролиза: 1 — $\text{pH} = 1,9$, 25°C; 2 — $\text{pH} = 1,9$, 52°C; 3 — $\text{pH} = 5,3$, 25°C

В ходе растворения никелевых анодов наблюдается значительное повышение потенциала вследствие пассивирования. Аноды покрываются сплошной солевой или оксидной пленкой, и растворение никеля сильно замедляется, так как на аноде начинается процесс выделения кислорода. В результате концентрация никеля в растворе постепенно снижается, раствор подкисляется, что приводит к нарушению нормального процесса электролиза.

При наличии в электролите хлоридов ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или NaCl) анодная поляризация снижается и никель растворяется без затруднений. Это связано с тем, что хлориды никеля имеют более высокую растворимость, чем сульфаты, и поэтому солевая пленка на анодах не образуется. Известны специальные неспассивующиеся никелевые аноды, содержащие 0,1—0,2% кислорода или 0,08—0,3% углерода и 0,002—0,0030% ссры. Такие аноды растворяются равномерно даже при $\text{pH} = 6,3$.

Кислотность электролита играет существенную роль в процессе выделения никеля на катоде. В сульфатно-хлоридных электролитах выход металла по току резко снижается и преимущественно выделяется водород, так как перенапряжение выделения его на никеле очень низкое. Однако при 70—80°C выход

металла по току в кислой среде остается высоким (75—85 %). Это объясняется тем, что с повышением температуры перенапряжение выделения никеля снижается в большей степени, чем перенапряжение водорода. Повышение температуры улучшает качество осадков (уменьшаются внутренние напряжения в осадке).

При значениях $\text{pH} > 6$ наступает гидролиз солей образованием гидроксида никеля. Особенно интенсивно этот процесс протекает в прикатодном слое, где происходит подщелачивание раствора вследствие разряда ионов водорода. Накапливаясь, гидроксиды и основные соли никеля сильно ухудшают качество осадков — они становятся темными, хрупкими.

Таким образом, концентрацию ионов водорода в электролите следует выбирать в зависимости от температуры и плотности тока и поддерживать постоянной в определенном интервале, например $\text{pH} = 4,5 \div \pm 5,5$ при 18—25°C.

Для поддержания постоянной кислотности в электролите вводят буферные вещества: борная, лимонная, уксусная кислоты или их соли. Очень эффективны в этом отношении аминокислоты и янтарная кислоты (вместе с бурой: по 20—30 г/л), допускающие повышение катодной плотности тока до $(20\text{--}30)10^2 \text{ А/м}^2$ при $\text{pH} = 3,5 \div 4,5$ и 50°C без перемешивания электролита.

Для повышения электропроводности сульфатно-хлоридного электролита при никелировании часто добавляют сульфаты щелочных металлов (Na_2SO_4 , K_2SO_4) в количестве до 150 г/л. В присутствии этих солей одновременно несколько повышается катодная поляризация.

Электролит для никелирования очень чувствителен к загрязнениям. Примеси более положительных металлов (Cu, As, Sb, Pb, Sn) вызывают потемнение и образование губчатого осадка. При загрязнении электролита солями железа осадки никеля становятся хрупкими, растрескивающимися. При содержании в электролите цинка более 0,05 г/л получают осадки с темными и черными полосами. Типичный для никеля вид брака покрытия — питтинг — является следствием загрязнения электролита органическими примесями. Остатки полировочных паст, клея и дру-

гие подобные им вещества, адсорбируясь на никеле, задерживают пузырьки выделяющегося водорода, в результате чего на покрытии образуются характерные язвочки. Для предупреждения питтинга в электролит добавляют поверхностно-активные вещества, понижающие поверхностное натяжение раствора, например лаурилсульфат натрия, изопропилнафтальнисульфат натрия и др.

Блестящие осадки никеля непосредственно при электрохимическом выделении без дополнительной полировки покрытия получают из электролитов, содержащих специальные добавки органических веществ. Некоторые из них придают электролиту также способность выравнивать микрорельеф покрытия вследствие повышения скорости осаждения никеля в микроуглублениях. Наиболее распространенными добавками в электролиты для никелирования являются 1,4-бутидиол, хинальдин, сахарин, фталимид. Кроме того, известны эффективные электролиты, выпускаемые зарубежными фирмами, например электролиты «Ni-66» (США), содержащие в качестве основного выравнивающего агента спирты ацетиленового ряда или их производные. Обычно только сочетание двух-трех блескообразующих и выравнивающих добавок позволяет получать в достаточно широком интервале плотностей тока никелевые осадки с минимальными внутренними напряжениями.

Для успешного проведения процесса необходима постоянная или периодическая фильтрация электролита. Аноды из никеля высокой чистоты следует помещать в чехлы из пропиленовой ткани во избежание попадания в электролит шлама. Условия проведения электролиза выбирают в зависимости от требований к свойствам никелевого покрытия (твердость, пластичность, цвет, блеск, коррозионная стойкость, пористость) или к скорости процесса никелирования.

Для получения блестящих осадков никеля с выравниванием рекомендуется электролит состава (в г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	230—320	Блескообразователь НИБ-3 (20%-ный)	6—10
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30—60	Блескообразователь НИБ-12 (100%-ный)	0,003—0,015
H_2BO_3	25—40		
1,4-Бутидиол (100%-ный)	0,10—0,3		
Сахарин	0,3—2,0		

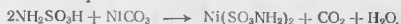
Условия проведения электролиза с использованием этого электролита:

pH электролита 3—5,0
Температура, °С 50—60
Плотность тока, А/м² 200—700

Борфтороводородные электролиты для никелирования устойчивы и менее чувствительны к загрязнению посторонними металлами (кроме меди). Благодаря высокой растворимости борфторида никеля Ni(BF₄)₂ и хорошей буферной способности раствора можно работать при большей плотности тока, т. е. интенсифицировать процесс. Основными компонентами электролита являются борфторид никеля (300—400 г/л) и свободная борфтороводородная кислота (до pH=2,5 + 3,5). Для связывания HF, который может образоваться при гидролизе соли никеля, добавляют борную кислоту. Электролиз проводят при 30—50 °С и плотности тока до 200 А/м²; выход никеля по току составляет 95,0—95,5 %.

Сульфаматные электролиты целесообразно использовать для получения пластичных никелевых покрытий с малыми внутренними напряжениями. В состав этих электролитов входят сульфамат никеля Ni(SO₃NH₂)₂·4H₂O (200—450 г/л), хлорид никеля NiCl₂·6H₂O (2—15 г/л), борная кислота (20—30 г/л) и антипиттинговая добавка «Прогресс» (3 мл/л); pH такого электролита составляет 3—4,5. Электролиз ведут при 50—60 °С и плотности тока 400—1500 А/м²; выход никеля по току 99—100 % (при перемешивании).

Для получения сульфамата никеля в раствор сульфаминовой кислоты при комнатной температуре добавляют карбонат никеля:

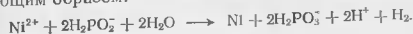


Сульфаматные электролиты обладают хорошими буферными свойствами.

Химическое никелирование

Химическое никелирование (без наложения электрического тока) позволяет получить равномерные по толщине осадки на поверхности изделий любой формы.

Выделение никеля происходит путем химического восстановления ионов никеля в присутствии гипофосфита натрия NaH₂PO₂ или боргидрида натрия Na[BH₄] в кислых (pH = 4 + 6) или щелочных растворах (pH = 8 + 9) солей никеля. Например, восстановление ионов никеля в кислой среде протекает следующим образом:



Одновременно анионы гипофосфита могут восстанавливаться до элементарного фосфора:



В осадках никеля содержится 3—15 % фосфора, благодаря чему они имеют более высокую коррозионную стойкость, износостойкость и твердость (после термической обработки).

Восстановление солей никеля протекает лишь на металлах, катализирующих этот процесс (железо, никель, кобальт, алюминий, палладий). Выделение никеля на меди и ее сплавах возможно только при контакте их с электроотрицательными металлами: алюминием, цинком и другими, или же после кратковременной обработки покрываемой поверхности раствором хлорида олова (*сенсбилизация*) и в разбавленном растворе хлорида палладия (*активирование*). На таких металлах, как свинец, кадмий, цинк, олово, сурьма, процесс вообще не идет.

Скорость химического никелирования сильно возрастает с повышением температуры и уменьшается при увеличении концентрации свободной кислоты. Для поддержания определенной кислотности и повышения устойчивости электролита в растворе необходимо добавлять буферные и комплексообразующие вещества, такие, как ацетат натрия, цитрат натрия, аминокуксусную и молочную кислоты, и др.

Химическим методом можно покрывать никелем пластические массы и различные диэлектрики. При этом необходима, как уже отмечалось, предварительная обработка покрываемой поверхности раствором хлорида олова (*сенсбилизация*) и хлорида палладия (*активация*). Применяют также смешанный способ сенсбилизации и активации в смешанных растворах хлоридов олова и палладия.

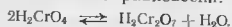
Один из рекомендуемых растворов для химического никелирования имеет состав (в г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20—25
NaH_2PO_4	20—25
CH_3COONa	10—15
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$	10—20
PbS	0,001—0,5

У такого раствора $\text{pH} = 5 \div 6$, температура процесса 90—95°C.

Электролиты для хромирования

Электроосаждение хрома производится из растворов кислот $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2CrO_4 , которые образуются при растворении в воде CrO_3 . В электролите эти кислоты находятся в динамическом равновесии:



В зависимости от концентрации CrO_3 в растворе преобладает один из анионов HCrO_4^- , CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в которых хром находится в шестивалентной форме. С увеличением концентрации CrO_3 равновесие смещается в сторону образования анионов HCrO_4^- и CrO_4^{2-} .

При электролизе на катоде одновременно происходит восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} и металлического

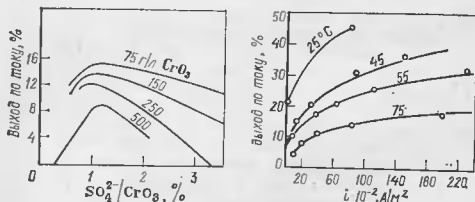


Рис. 38. Зависимость выхода хрома по току от соотношения содержания CrO_3 и SO_4^{2-} при различной концентрации CrO_3 в электролите

Рис. 39. Влияние катодной плотности тока и температуры на выход хрома по току в электролите, содержащем 250 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4

Рис. 40. Области образования хромовых осадков в зависимости от температуры и плотности тока



хрома, а также разряд ионов водорода. Основная доля электрического тока расходуется на выделение водорода, поэтому выход хрома по току низкий и не превышает 15—25%.

Хромирование — очень сложный процесс и имеет ряд особенностей, отличающих его от процессов электроосаждения других металлов. Для начала осаждения металлического хрома необходимо наличие в электролите небольшого количества посторонних анионов SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} и других и хрома в трехвалентной форме. Однако, как видно на рис. 38, при увеличении концентрации SO_4^{2-} выше определенного предела сильно снижается выход хрома по току; оптимальное соотношение $\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-} = 100$.

Хром выделяется на катоде только при высоких плотностях тока (1000—10 000 A/m^2), причем для каждой температуры имеется минимум плотности тока, ниже которого хром не осаждается. С повышением температуры выход металла по току уменьшается, а с повышением плотности тока растет (рис. 39). Такая зависимость выхода по току от плотности тока обуславливает очень низкую рассеивающую способность электролита.

Сочетание действия плотности тока и температуры оказывает большое влияние на структуру и свойства покрытий хромом (рис. 40). При повышенной температуре (65°C) в широком интервале плотностей тока получаются мягкие молочно-белые осадки. Блестящие твердые осадки хрома образуются в интервале температур 45—60°C и при плотностях тока 2000—6000 A/m^2 . Твердость осадков хрома возрастает с повышением температуры и плотности тока до некоторого максимума, после чего снижается. Максимум износостойкости хромового покрытия соответствует температуре электролита 45—65°C.

Основными компонентами электролитов для получения защитно-декоративных и износостойких хромовых покрытий являются CrO_3 (150—250 г/л), H_2SO_4 (1,5—2,5 г/л) и соль трехвалентного хрома (3—6 г/л).

Для хромирования применяют также саморегулирующиеся электролиты, которые, помимо основных компонентов, содержат сульфат стронция SrSO_4 (6,5 г/л) или кремнефторид калия $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ (20 г/л). Эти соли мало растворяются в хромовой кислоте, поэтому, находясь в электролите частично в твердой фазе и постепенно растворяясь, они поддерживают приблизительно постоянной концентрацию анионов SO_4^{2-} и SiF_6^{2-} .

При хромировании используют только нерастворимые аноды из свинца, сплава свинца с сурьмой (6 % Sb) или сплава олово—свинец (90 % Pb).

Все электролиты для хромирования очень токсичны, и во время электролиза вместе с пузырьками водорода в атмосферу уносится вместе с пузырьками водорода в атмосферу уносится вместе с пузырьками водорода в атмосферу уносится вместе с пузырьками водорода в атмосферу. Для уменьшения загрязнения воздуха в электролит вводят поверхностно-активное вещество — хромин, которое покрывает тонкой пленкой поверхность раствора и тем самым уменьшает унос хромовой кислоты, но и в этом случае ванны обязательно снабжают мощной боковой вентиляцией.

Пористое хромирование. Хромированные детали машин недостаточно смачиваются смазочными маслами и плохо прирабатываются, поэтому при высоких температурах и давлениях хромовые покрытия быстро изнашиваются. Для устранения этого недостатка применяются пористые хромовые покрытия. Пористые осадки хрома, содержащие много тонких каналов, легко удерживают большое количество смазки, которая при трении поступает к участкам, где ее недостаточно. В результате этого износостойкость изделий повышается в 5—7 раз. Пористое хромирование применяют для покрытия одной из трущихся поверхностей цилиндров или поршневых колец двигателей внутреннего сгорания, некоторых подшипников скольжения и др.

Сущность этого способа хромирования заключается в анодном травлении толстых осадков хрома

(200—300 мкм) в обычном электролите для хромирования при плотности тока 3500—4500 А/м² и 52—58 °С в течение 6—10 мин. Во время такой анодной обработки поры и трещины осадка хрома углубляются и увеличиваются и вся поверхность металла покрывается сеткой узких каналов.

Контрольные вопросы

1. Назовите области применения медных, никелевых и хромовых покрытий.
2. Каково назначение отдельных слоев в многослойных никелевых покрытиях?
3. Каково влияние природы электролита на структуру осадков меди?
4. Назовите особенности катодного процесса при электроосаждении никеля (влияние pH раствора, температуры, плотности тока).
5. В каких условиях образуются блестящие осадки никеля?
6. В чем причины пассивирования никелевых анодов и каковы меры его предупреждения?
7. Назовите основные компоненты электролитов хромирования, какова их роль?
8. Как зависит выход по току хрома от плотности тока и температуры?
9. Объясните причины низкой рассеивающей способности электролитов никелирования и хромирования.

2.3.5. ФОСФАТИРОВАНИЕ, АНОДНОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ

Неорганические фосфатные и оксидные покрытия получают путем химической или электрохимической обработки изделий, в результате которой на поверхности металлов образуются прочные солевые или оксидные пленки.

В зависимости от условий проведения процессов получаемые пленки могут обладать высокой адсорбционной способностью, электроизоляционными свойствами, повышенной твердостью и износостойкостью и т. д. При условии их дополнительной обработки путем наполнения пассивирующими растворами или пропитки смазочными материалами неорганические пленки повышают коррозионную стойкость металлов и сплавов.

Технология процесса фосфатирования проста, не требует дорогостоящего оборудования.

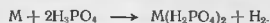
Фосфатирование и оксидирование применяют для черных и цветных металлов.

Фосфатирование

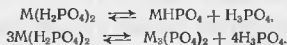
Фосфатирование — метод получения фосфатных пленок на изделиях из черных и цветных металлов, который состоит в образовании малорастворимых фосфатов железа, марганца или цинка.

Фосфорная кислота как трехосновная образует однозамещенные соли — дигидрофосфаты MH_2PO_4 , двухзамещенные — гидрофосфаты M_2HPO_4 и трехзамещенные — фосфаты M_3PO_4 (где М — одновалентный металл). В воде растворяются только фосфаты аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты двух- и трехвалентных металлов. Двух- и трехзамещенные фосфаты железа, марганца и цинка малорастворимы.

При взаимодействии фосфорной кислоты с металлом образуются дигидрофосфаты и выделяется водород:



Понижение кислотности способствует гидролизу дигидрофосфатов с образованием труднорастворимых вторичных и нерастворимых третичных солей:



В образовании фосфатной пленки участвует не только фосфорная кислота и продукты ее взаимодействия с металлом, но и входящие в раствор фосфатирующие фосфаты железа и марганца $Mn(H_2PO_4) \cdot H_2O$, $MnHP_4$, $Fe(H_2PO_4)_2$.

По мере роста фосфатной пленки скорость процесса уменьшается, после закрытия всей поверхности пленкой фосфатирование заканчивается и прекращается выделение водорода. Образующиеся малорастворимые двух- и трехзамещенные фосфаты создают фосфатную пленку на поверхности металла. Между фосфатной пленкой и металлом существует тесная кристаллохимическая связь — ионы фосфатируемого металла являются составной частью фосфатной пленки.

Фосфатные пленки образуют высокоразвитую шероховатую поверхность, обладающую многими ценными свойствами. Благодаря хорошей адгезионной способности фосфатные покрытия легко удерживают

пропитывающие смазки, которые проникают в поры и капилляры пленки. Защитная способность их при этом значительно повышается. Фосфатные покрытия являются хорошим грунтом для нанесения лакокрасочных покрытий. Их используют для изделий, эксплуатирующихся в очень жестких условиях, например в морской воде или в тропических районах.

Фосфатные пленки обладают также хорошими электроизоляционными свойствами, предохраняют металлы от смачивания расплавленными металлами (Sn, Zn). Недостатком фосфатных пленок является низкая прочность и эластичность, в результате чего они легко истираются. Кроме того, в процессе фосфатирования возможно наводороживание металлов, т. е. увеличивается хрупкость металлов.

Фосфатирование проводят путем погружения изделий в раствор дигидрофосфата цинка $Zn(H_2PO_4)_2$ или фосфатирующих концентратов КФЕ-1 или КФЕ-3.

На процесс фосфатирования и свойства получающейся пленки оказывают влияние температура раствора и концентрация исходных фосфатов, наличие ускоряющих добавок, состояние поверхности металла и другие факторы. Нормальный процесс фосфатирования происходит при температуре 90—100 °С за 40—60 мин. Время фосфатирования значительно сокращается в присутствии различных добавок, таких, как окислители (нитриды, нитраты, хроматы и др.), соединения электроположительных металлов (медь, серебро, никель). Процесс ускоренного фосфатирования заканчивается за 10—15 мин и менее. Защитная способность фосфатных пленок, полученных при ускоренном фосфатировании, несколько ниже, чем пленок, осажденных без ускоряющих добавок.

Температура фосфатирования может быть снижена до 15—30 °С введением нитрита натрия (0,2—1 г/л), а также увеличением концентрации свободной фосфорной кислоты (холодное фосфатирование). Холодное фосфатирование проводят с помощью фосфатирующих растворов с повышенным содержанием фосфорной кислоты и нитратов при 15—30 °С. Пленки, полученные способом холодного фосфатирования, используют в качестве грунта под окраску. Холодное фосфатирование применяют также для нанесения

цинковых и кадмиевых покрытий, обладающих повышенной защитной способностью.

Общая и свободная кислотность растворов фосфатирования условно выражается в виде «точек», т. е. числом миллилитров 0,1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование 10 мл фосфатирующего раствора в присутствии фенолфталеина (общая кислотность) и в присутствии метилового оранжевого (свободная кислотность). Отношение общей кислотности к свободной должно быть в пределах 4,5—5,5.

Фосфатирование можно проводить и *электрохимическим способом* в растворах для нормального и ускоренного фосфатирования с использованием как постоянного, так и переменного тока. Этот способ применим только для нанесения покрытий на детали простой формы, так как рассеивающая способность фосфатного электролита низкая и качество фосфатной пленки на различных участках катода может быть неодинаковым.

Для фосфатирования углеродистых низко- и среднелегированных сталей рекомендуется раствор состава (г/л):

Zn(H ₂ PO ₄) ₂	28—36
Zn(NO ₃) ₂	42—58
H ₃ PO ₄	9,5—13,5

Общая кислотность такого раствора составляет 65—75 «точек»; свободная кислотность — 12—15 «точек». Процесс ведут при 85—95°C в течение 10—25 мин.

Оксидирование стали

Оксидирование низко-, средне- и высоколегированных сталей проводят с целью защитно-декоративной отделки поверхности изделий. В процессе оксидирования на стали образуется пленка, состоящая в основном из оксида железа Fe₃O₄. Для химического оксидирования применяют горячие концентрированные растворы щелочи, содержащие окислители. При этом железо растворяется с образованием соединений Na₂FeO₂ и Na₂Fe₂O₄, из которых формируется оксидная пленка:



Оксидная пленка на малоуглеродистых сталях имеет глубокий черный цвет, а на высокоуглеродистых — черный с сероватым оттенком.

Толщина и качество пленки зависят от состава раствора. При повышении концентрации щелочи толщина пленки увеличивается, однако при чрезмерно высокой концентрации может образоваться рыхлый осадок гидроксидов железа и защитная способность покрытия ухудшается.

Защитная способность оксидных пленок на стали увеличивается после пропитки их маслами и смазками или покрытия лаками и красками. Для пропитки оксидированные изделия погружают в трансформаторное или машинное масло при 105—115°C на 5—7 мин. После этой операции поверхность покрытия становится блестящей, с равномерной черной окраской.

Для химического оксидирования низкоуглеродистых сталей и чугунов рекомендуется раствор состава (в г/л):

NaNO ₂	50—100
NaNO ₃	200—250
NaOH	550—700

Процесс ведут при 145—155°C в течение 40—60 мин.

Оксидирование алюминия и его сплавов

В обычных условиях на воздухе поверхность алюминия и его сплавов покрывается очень тонкой пленкой оксидов Al₂O₃ или Al₂O₃·nH₂O, которая не является для него надежной защитой от коррозии. Под воздействием коррозионных агентов алюминий разрушается, покрываясь слоем рыхлых белых продуктов коррозии. Для защиты алюминия от коррозии и декоративной отделки его поверхности применяется химическое и электрохимическое оксидирование — процесс искусственного образования толстых оксидных пленок.

Химическое оксидирование проводят в слабощелочных растворах хроматов (получение оксидных пленок) или в хромовокислых растворах, содержащих хромовую кислоту и фториды (получение оксидно-фосфатных пленок). Процесс очень простой, быстрый и не требует специального оборудования.

Оксидные пленки, полученные химическим методом, обычно тонкие (0,5—2 мкм) с малой механической прочностью. Их чаще всего используют в качестве грунта под лакокрасочные покрытия.

Для нанесения оксидных и оксидно-фосфатных покрытий рекомендуются растворы состава (в г/л):

Оксидная пленка	Оксидно-фосфатная пленка
NaCO ₃ 40—50	H ₂ PO ₄ 40—50
Na ₂ CrO ₄ 10—15	CrO ₃ 5—7
NaOH 2,0—2,5	NF(40% -ная) 3—5 мл/л
	или NaF 3—4

Для получения оксидных пленок обработку изделий ведут при 80—100 °С в течение 3—20 мин. Процесс образования оксидно-фосфатных пленок протекает при 20—25 °С в течение 10—15 мин.

При анодном электрохимическом оксидировании на алюминии образуются более толстый оксидный слой с высокими адсорбционной способностью, тепло- и электроизоляционными свойствами и повышенной твердостью. Оксидные пленки легко окрашиваются во всевозможные цвета. Благодаря этим ценным свойствам покрытий анодное окисление алюминия и его сплавов нашло широкое применение в промышленности для защитно-декоративных целей.

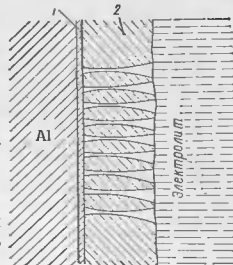
Для анодного окисления алюминия используют два типа электролитов: а) растворы слабых органических и неорганических кислот (борной, винной, лимонной) и их солей, в которых оксидная пленка не растворяется; б) растворы серной, хромовой и шавелевой кислот, в которых происходит частичное растворение оксидной пленки алюминия. Покрытия, получаемые из растворов слабых кислот, — беспористые, плотные, не проводящие электрический ток, толщина их достигает 1 мкм. Такие пленки (барьерного типа) используют в качестве электроизоляционных покрытий в производстве конденсаторов. Из электролитов второго типа получают пористые пленки толщиной от 1 до 500 мкм.

Возникновение и рост оксидной пленки на алюминии иллюстрирует рис. 41. Первоначально на аноде образуется плотная (0,01—0,1 мкм) пленка оксида алюминия барьерного типа 1 по реакции:



Рис. 41. Схема образования оксидной пленки на алюминии:

1 — плотная пленка; 2 — пористая пленка



Внешняя сторона этой пленки частично растворяется в электролите и становится пористой 2. Рост пленки происходит на внешней пористой части ее, при этом барьерный слой постепенно обновляется и как бы перемещается в глубь металла.

Скорость роста пленки уменьшается с увеличением концентрации кислоты и температуры, так как при этом возрастает растворимость оксида. Поэтому для получения толстых пленок электролиз проводят при низкой температуре (около 0 °С) в электролите с менее выраженным травящим действием, т. е. в условиях, когда скорость образования пленки больше, чем скорость ее химического растворения.

При повышении плотности тока скорость роста оксидной пленки увеличивается, но одновременно повышается растворимость ее вследствие местного разогревания электролита. Поэтому с увеличением продолжительности электролиза при данной плотности тока и температуре толщина пленки растет только до определенного предела.

После обработки пористых оксидных пленок на алюминии в пассивирующих растворах солей хрома паром или горячей водой защитная способность пленок повышается вследствие гидратации оксида, а также адсорбции хромата и образования соединений типа (AlO)₂CrO₄.

Анодное окисление алюминия и его сплавов проводят в растворе серной кислоты (180—200 г/л) при 15—23 °С и плотности тока 80—200 А/м² в течение 15—60 мин. Катоды выполняют из свинца или стали марки 12Х18Н9Т. Напряжение на клеммах ванны до 24 В. Повышенное напряжение вызвано большим омическим сопротивлением оксидной пленки.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте свойства фосфатных пленок на стали.
2. Каков механизм образования фосфатных пленок и их состав? (реакции, происходящие в процессе фосфатирования).
3. Как осуществляется контроль процесса фосфатирования по определению кислотности раствора и каковы признаки окончания процесса фосфатирования?
4. Назовите способы оксидирования стали и свойства образующихся оксидных пленок.
5. В чем заключается последующая обработка оксидных покрытий с целью повышения их защитной способности?
6. Охарактеризуйте свойства и состав оксидных пленок на алюминии.
7. Каков механизм роста оксидной пленки на алюминии при анодной обработке его в серной кислоте?

2.3.6. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

От качества металлических покрытий во многом зависит надежность и длительность работы всего изделия, поэтому на производстве установлен строгий контроль соблюдения режима технологического процесса и соответствия покрытий техническим требованиям. Методы контроля качества покрытий установлены ГОСТ 9.302—79 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля», в котором предусмотрена проверка внешнего вида, толщины, пористости, прочности сцепления, защитной способности и некоторых специальных свойств покрытия (микротвердость, удельное электрическое сопротивление, электрическое пробивное напряжение, степень блеска, маслостойкость и др.).

При контроле внешнего вида покрытия выявляются дефекты поверхности путем визуального осмотра деталей в количестве 2 % деталей от партии.

Толщину покрытия определяют физическими (не разрушающими и разрушающими) и химическими методами. К неразрушающим методам относятся магнитный, электромагнитный, радиоактивный и метод вихревых токов. Сущность этих методов состоит в измерении какой-либо величины, зависящей от толщины покрытия, а именно: силы отрыва постоянного магнита от поверхности детали — при магнитном методе; магнитного потока, возникающего между преобразователем измерительного прибора и деталью, — при электромагнитном методе; интенсивности β -излу-

чения, отраженного от покрытия, — при радиоактивном методе; комплексного сопротивления преобразователя измерительного прибора, вызванного индукцией вихревых токов в деталь, — при методе вихревых токов. Удобство физических неразрушающих методов в том, что толщину слоя можно быстро и точно определить без нарушения покрытия.

К физическим методам относится весовой метод, который основан на определении массы нанесенного металла. Этот метод используют для определения средней толщины покрытия. Массу осажденного металла определяют взвешиванием детали до и после нанесения покрытия.

Среднюю толщину покрытия d_{cp} рассчитывают по формуле

$$d_{cp} = (m_2 - m_1) / (S\rho),$$

где m_1 и m_2 — масса детали до и после нанесения покрытия; S — площадь покрытия; ρ — плотность металла покрытия.

К физическим разрушающим методам относится металлографический (микроскопический) метод, основанный на определении толщины слоя на поперечном шлифе при увеличении в 100—1000 раз.

Химическими методами определения толщины покрытия являются струйный, капельный методы и метод снятия.

Струйный метод основан на определении времени, затрачиваемого на растворение покрытия испытуемого образца соответствующим реагентом. Конец растворения покрытия определяют по появлению темного пятна основного металла или розового пятна контактно выделившейся меди, входящей в состав реагента. Зная время t , затраченное на растворение покрытия, по специальной таблице (ГОСТ 9.302—78) находят значение толщины покрытия d_1 , снимаемого за 1 с при данной температуре, и по этому значению вычисляют толщину покрытия испытуемого образца $d = dt_1$.

При измерении толщины многослойных покрытий отдельно отмечают время, затраченное на растворение каждого слоя покрытия, и вычисляют суммарное время растворения.

Определение выполняют с помощью прибора, показанного на рис. 42. Из капельной воронки I через

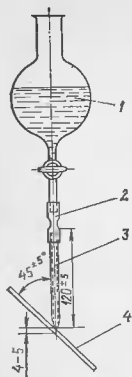


Рис. 42. Схема установки для определения толщины покрытия струйным методом:

1 — капиллярная воронка; 2 — резиновая трубка; 3 — капилляр; 4 — испытуемый образец

капилляр 3 подают на испытуемый образец с определенной скоростью струю реактива, растворяющего покрытие и не реагирующего с основным металлом. Составы растворов для определения толщины различных покрытий приведены в табл. 13.

Капельный метод заключается в периодическом (через 0,5—1 мин) нанесении капель раствора реактива на испытуемый участок покрытия до обнажения основного металла. Для каждого покрытия рекомендуется определенный состав раствора. Толщину покрытия рассчитывают по формуле

$$d = d_k (n - 0,5),$$

где d_0 — толщина покрытия, снимаемого одной каплей раствора в течение заданного времени; находится по таблице (ГОСТ 9 302—79); n — число капель раствора, израсходованных на растворение покрытия.

Получил распространение также кулонометрический метод, который заключается в анодном растворении небольшого участка покрытия при постоянном напряжении или анодном потенциале. Конец реакции фиксируется скачком потенциала; толщину слоя рассчитывают по количеству пропущенного электричества.

Метод снятия заключается в растворении покрытия в растворе, не взаимодействующем с основным металлом; толщину покрытия рассчитывают по массе растворенного металла, которую определяют химическим анализом раствора или взвешиванием изделия до и после растворения покрытия.

Пористость покрытия определяют путем выявления пор в покрытии с помощью реактивов, взаимодействующих с основным металлом или подслоем с образованием окрашенных соединений. Применяют два способа определения пористости: нанесением на покрытие пасты и наложением фильтровальной бумаги,

смоченной реактивом. Пасту наносят на деталь (любой формы и конфигурации) на 10 мин, после чего подсчитывают число окрашенных участков, которые соответствуют числу пор, приходящихся на единичную поверхность. Для каждого покрываемого металла рекомендуется паста определенного состава. Например, для определения пористости всех видов покрытий (кроме цинкового и кадмиевого) на стали рекомендуется паста, в состав которой входит α, α' -дипиридил или *o*-фенантролин, соляная кислота и диоксид титана. Под действием такой пасты в местах пор появляется красное окрашивание.

Второй способ предназначен главным образом для определения пористости катодных покрытий на стали. Фильтровальную бумагу смачивают раствором, содержащим феррицианид калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (10 г/л) и хлорид натрия (20 г/л). В результате коррозионного процесса растворяется покрываемый

Таблица 13 Растворы для определения толщины покрытия струйным методом

Покрытие	Основной металл (сплав) или металл подслоя	Компоненты раствора	Концентрация		Признак окончания измерения
			г/л	мл/л	
Цинковое	Сталь	Нитрат аммония	70	—	Появление розового пятна То же »
		Сульфат меди Хлороводородная кислота	7 —	— 70	
Кадмиевое	Сталь, медь и ее сплавы	Нитрат аммония	17,5	—	» »
		Хлороводородная кислота	—	17,5	
Медное	Сталь Цинковый сплав	Хлорид железа (III)	300	—	»
		Сульфат меди	100	—	
Хромовое	Сталь	Хлороводородная кислота	—	220	Появление черного пятна Появление белого пятна
		Серная кислота	—	100	
		Хлорид железа (III)	60	—	Появление розового пятна
		Сульфат меди	30	—	
		Этанол	—	100	

металл — железо, с ионами которого реактив образует соединение синего цвета — турбулеву синь. Пористость покрытия выражают числом синих пятен, приходящихся на единицу поверхности. Этот метод можно применять также для определения пористости покрытий на меди и ее сплавах.

Прочность сцепления покрытий с основным металлом определяют методами, основанными на различии физико-механических свойств металла покрытия и основного металла детали. Это — методы полирования, нагревания, навивки, нанесения сетки цапапин и метод изгиба.

Метод полирования заключается в обработке покрытия с помощью вращающихся кругов из бязи или фетра с полировочной пастой. После полирования не должно быть вздутий и отставания покрытия.

При испытании методом нагревания детали с покрытием нагревают в течение 0,5—1 ч, затем охлаждают на воздухе. Если сцепление недостаточно хорошее, то вследствие различия коэффициентов расширения покрытия и основы покрытие будет отслаиваться. Температура нагревания выбирается с учетом природы металла покрытия.

Метод навивки применяют для определения прочности сцепления покрытия на проволоке диаметром до 1 мм. Проволоку навивают на стержень утроенного диаметра (10—15 плотных витков), после выпрямления проволоки при прочном сцеплении покрытия оно не должно отслаиваться.

Метод нанесения сетки цапапин заключается в том, что стальным острием наносят на покрытие 4—6 параллельных линий до основного металла и 4—6 параллельных линий, перпендикулярных к первым; после нанесения сетки прочное покрытие не должно отслаиваться.

При испытаниях методом изгиба листовой материал с покрытием изгибают под углом 90° в обе стороны до излома; при достаточно прочном сцеплении покрытие не должно отслаиваться в месте излома.

Твердость металлических покрытий измеряют с помощью микротвердомера ПМТ-3 путем вдавливания алмазной квадратной пирамиды под малыми на-

грузками ($5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ Н) в образец и измерения полученного отпечатка с помощью микроскопа.

Блеск металлических осадков оценивают по результатам измерения интенсивности зеркально отраженного от покрытия или диффузионно-рассеянного света с помощью рефлектометров, фотометров и других оптических приборов.

Внутренние напряжения расширения или сжатия возникают в электролитических осадках во время электролиза и количественно зависят от условий процесса. Эти напряжения могут быть причиной отслаивания, растрескивания и ухудшения защитной способности покрытия. Внутренние напряжения измеряют непосредственно в процессе электролиза по отклонению нижнего конца гибкого катода (медная полоска толщиной 0,1 мм) в сторону анода или от него; степень отклонения конца катода фиксируется с помощью микроскопа.

Защитную способность и антикоррозионные свойства покрытий оценивают по результатам эксплуатации изделий как в реальных условиях, так и в условиях ускоренных испытаний в коррозионных камерах, содержащих в разной концентрации коррозионные агенты, при варьировании температуры и влажности воздуха.

Контрольные вопросы

1. Назовите разрушающие и неразрушающие методы определения толщины покрытия.
2. Как определяется пористость покрытия на стали и других металлах?

2.4. ОБОРУДОВАНИЕ ЦЕХОВ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

2.4.1. ОСНОВНОЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

С каждым годом растет техническая оснащенность гальванического производства. Для нанесения покрытий повсеместно вводят различного типа автоматические линии, в том числе и автоматы с программным управлением. Широко применяют автоматические приборы, регулирующие режим электроли-

за: температуру, плотность тока, кислотность, уровень электролита. Большое внимание уделяется созданию гибких автоматизированных систем, позволяющих быстро и оперативно перестраивать производство на требуемый технологический процесс электроосаждения металлов.

К основному оборудованию относятся все виды аппаратов, в которых осуществляются операции технологического процесса подготовки поверхности и нанесения химических и электрохимических покрытий.

Кроме основного оборудования, в гальванических цехах работает большое число вспомогательного оборудования — источники постоянного тока, вентиляторы, сушильные шкафы, установки для фильтрации, перемешивания и завешивания деталей, насосы, грузоподъемные устройства, очистные сооружения и др. К основному оборудованию механической подготовки (шлифованье и полирование) деталей относятся: шлифовально-полировальные станки, автоматы и полуавтоматы, галтовочные барабаны и колокола для механической подготовки мелких деталей, вибрационные установки для обработки небольших деталей сложного профиля, дробеструйные и гидропескоструйные аппараты для очистки от окалины и ржавчины отливок и поковок.

Химическая и электрохимическая подготовка поверхности (обезжиривание и травление, химическое и электрохимическое полирование) проводится в специальном оборудовании в соответствии с назначением данной операции.

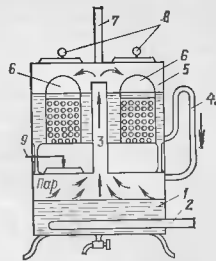
Обезжиривание в хлорированных углеводородах (трихлорэтилен, тетрахлорэтилен) из-за их токсичности проводится в герметических установках. Существуют отечественные и импортные (ЧССР) автоматические двухкамерные аппараты многократного действия для обезжиривания в парах органического растворителя (рис. 43).

Растворитель в камере 1 нагревается до кипения с помощью змеевика 2. Пары растворителя через патрубок 3 поступают в камеру 5, где обезжиривают детали, конденсируются на поверхности холодильника 7 и стекают по патрубку 4 вниз.

Химическое обезжиривание в щелочных растворах проводится в стационарных стальных ваннах, снаб-

Рис. 43. Схема двухкамерного автоматического аппарата многократного действия для обезжиривания деталей в парах органических растворителей:

1 — камера с растворителем; 2 — паровой змеевик; 3 — патрубок; 4 — камера обезжиривания; 5 — камера с деталями; 6 — холодильник; 7 — крышка; 8 — вилл растворителя



женных змеевиком для нагрева раствора, верхним штуцером со сливным карманом для стекания загрязненного раствора, а также бортовой вентиляцией. Стальные ванны для электрохимического обезжиривания оборудованы катодными штангами для подвешивания корзин с деталями и анодными штангами, а также устройством для переключения контактов (катодное и анодное обезжиривание).

Для более эффективного обезжиривания используют специальные моечные камеры или машины с непрерывным качанием корзин с деталями и подачей струи горячего обезжиривающего раствора под давлением 0,5—0,6 МПа.

Химическое травление проводится в стальных ваннах, футерованных кислотоупорным материалом (резина, винипласт, пластик и др.). Для ускорения травления применяют специальные установки струйного травления. Созданы механизированные автооператорные линии для травления стальных (МЛХ-3М) и алюминиевых деталей на подвесках (МЛХ-37).

Ванны для электрохимического травления подключены к источнику постоянного тока, оборудованы катодными и анодными штангами.

Электрохимическое полирование осуществляется в стационарных ваннах или в автоматизированных (стальные трубы). Применяют сварные ванны из стали, футерованные винипластом, полнэтиленом или свинцом (при использовании горячих растворов кислот).

В гальванических цехах с небольшой производственной программой обычно для нанесения гальванических покрытий применяют стационарные ванны. Их изготавливают из листовой стали толщиной 4—

5 см и устанавливают на изоляторах. В зависимости от назначения и характера технологической операции (горячий электролит, агрессивный токсичный электролит) ванна оборудуется змеевиком для нагрева, футеруется метлахской плиткой или винипластом. Для кислых электролитов змеевик выполняют из свинца или титана. Для процессов, протекающих при высокой температуре (фосфатирование, оксидирование стали), ванны должны иметь теплоизоляцию.

Во многих случаях при использовании высоких плотностей тока необходимо перемешивание электролита, которое осуществляют механически с помощью мешалок или продувки сжатого воздуха через барботеры, а также непрерывной циркулирующей электролита с одновременной фильтрацией его через аэрофильтр. Для перемешивания часто применяется возвратно-поступательное движение или покачивание катодных штанг с помощью специального механизма.

При покрытии мелких деталей применяют вращающиеся колокольные ванны (колокола) и барабаны. Колокольную ванну изготавливают из неметаллических материалов — винипласта или эбонита, в ванну наливают электролит и в наклонном положении устанавливают анод. Ток к деталям подводится через медное кольцо в дне колокола (рис. 44) или с помощью гибкого провода. Колокол вращается с частотой 8—12 оборотов в минуту.

Барабаны (рис. 45) выполняют из непроводящих материалов (винипласт, текстолит, плексиглас и др.), они имеют по всей поверхности перфорацию для доступа электролита. Такой барабан погружается в ванну с электролитом и вращается в пространстве между анодами.

В крупных гальванических цехах с большой производительной программой экономически целесообразно устанавливать автоматические линии, в которых технологический процесс осуществляется полностью со всеми подготовительными, промежуточными и заключительными операциями. В зависимости от характера покрываемых деталей есть автоматические линии с подвесками, колоколами, барабанами,

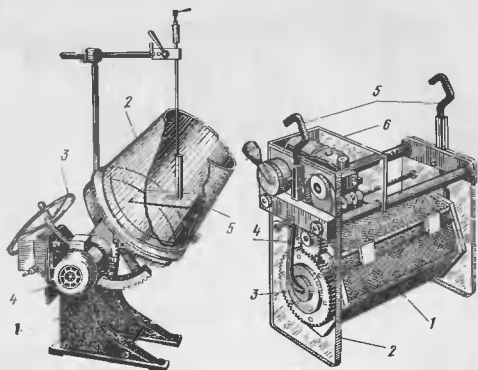


Рис. 44. Колокольная ванна:

1 — станина; 2 — изолятор; 3 — штурвал подъема и опускания колокола; 4 — электродвигатель; 5 — анод

Рис. 45. Общий вид ручного переносного барабана:

1 — шестигранный перфорированный барабан; 2 — несущая рама; 3 — механизм вращения барабана; 4 — кабель для подвода постоянного тока к деталям; 5 — контактные крючки для зацепления барабана за штангу ванны; 6 — электродвигатель

а также с установками для покрытия лент и проволоки.

Существуют два типа автоматических линий: с «жестким» единичным циклом (рис. 46) (кареточного типа), где ванны установлены в строгом соответствии с технологическим процессом, и время выдержки во всех ваннах одинаково, за исключением ванны нанесения покрытия. Это определяет жесткий ритм работы автомата и время единичного цикла. Такие автоматы бывают прямолинейными, овальными или кольцевыми, а также однорядными или многорядными и, как правило, предназначены для одного технологического процесса. Другой тип автомата — автоматические операторные барабано-подвесочные линии с «нежестким» циклом (рис. 47) и программным управлением. Последовательность выполнения технологических операций в них закладывается в коман-

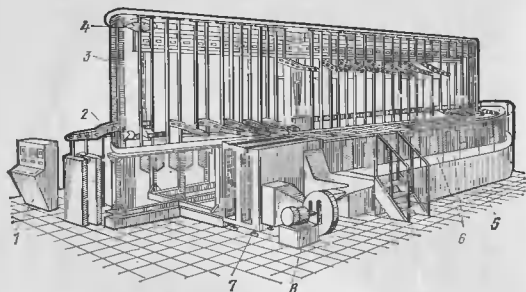


Рис. 46. Общий вид кареточной овалной подвесочной автоматической линии:

1 — пульт управления; 2 — каретка с подвесками для деталей; 3 — тележка; 4 — механизм горизонтального перемещения кареток; 5 — площадка обслуживания ванн; 6 — ванны; 7 — сушильная камера; 8 — каландриф

доаппарат, который по программе с помощью автооператоров управляет транспортировкой подвесок с деталями в ванны. Такие автоматические линии отличаются технологической гибкостью, возможностью быстрой перестройки на любой техпроцесс. Это имеет важное значение для производств с небольшой производственной программой, но многообразными видами покрытий, когда необходима частая перестройка производства. В гальванических цехах все более внедряются новые виды оборудования с использованием вибрации, ультразвука, токов высокой частоты, электромагнитного поля. Эксплуатация этих видов оборудования требует квалифицированных кадров для его обслуживания и ремонта.

Автоматические линии и стационарные ванны различных типов, разработанные в нашей стране, широко применяют в гальванических цехах. Вместе с тем на предприятиях используют и импортное оборудование типа VTS фирмы «Гальванотехника» (ГДР), автоматы с программным управлением фирмы «Бласберг» (ФРГ) для нанесения трехслойных покрытий, автоматы для покрытия печатных плат фирмы «Шеринг» и др.

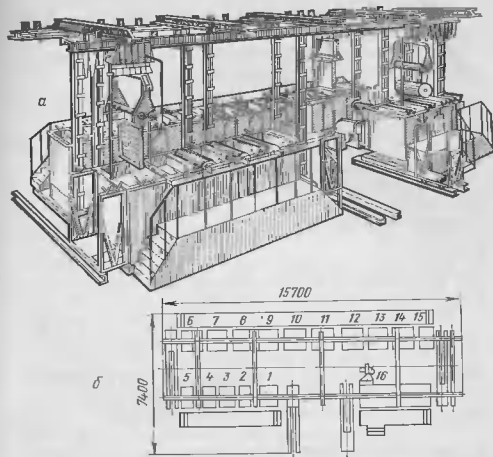


Рис. 47. Общий вид автооператорной барабанно-подвесочной автоматической линии АЛГ-16 (а) и схема расположения ванны (б):

1 — ванна для химического обезжиривания; 2, 5, 15 — ванны для промывки в теплой воде; 3 — ванна для катодного обезжиривания; 4 — ванна для анодного обезжиривания; 6, 8, 12, 14 — ванны для промывки в холодной воде; 7 — ванна для активации; 9 — ванна для цинкования в барабанах; 10 — ванна для цинкования на подвесках; 11 — ванна для промывки в непероточной воде (ванна — улавливатель электролита); 13 — ванна для осветления и хроматирования; 16 — сушильная камера

2.4.2. ОБЕЗЖИРЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ЦЕХОВ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИИ

В гальваническом производстве образуется большое количество сточных вод, содержащих растворы отработанных электролитов, а также постоянно поступающую воду после операций промывки изделий.

В целом по стране машиностроительные и приборостроительные отрасли потребляют около 10 % чистой воды от общего расхода всей промышленностью, причем основным потребителем воды является гальваническое производство. Сточные воды гальванических

цехов являются одними из самых загрязненных и токсичных.

По характеру загрязнений сточные воды гальванических цехов подразделяются на три вида.

1. Кислотно-щелочные, содержащие кислоты — серную, хлороводородную, азотную, фтороводородную, фосфорную; щелочи; ионы тяжелых металлов (меди, железа, цинка, никеля, свинца, олова); поверхностно-активные органические вещества.

2. Цианосодержащие воды, состоящие из комплексных цианидов цинка, кадмия, меди, свободного дианида, бескислородных органических добавок и др.

3. Хромосодержащие воды, в состав которых входят различные соли хромовых кислот, серная кислота, фториды, ионы железа, меди, никеля и др.

Обезвреживание этих трех видов сточных вод производится отдельно во избежание образования ядовитой синильной кислоты. Для этой цели предусматривается раздельный сброс и отвод их из гальванического цеха по трем самостоятельным каналам на станцию обезвреживания или нейтрализации.

При проектировании гальванических цехов должны разрабатываться мероприятия по сокращению объема сточных вод, снижению выноса из ванн электролитов, снижению концентрации вредных веществ в сточных водах и регенерации отработанных растворов электролитов. Это достигается следующим путем:

1) использованием непроточных ванн улавливания электролитов с последующим использованием этих растворов для выполнения убыли электролита за счет выноса и испарения; 2) каскадной промывкой; 3) локальным обезвреживанием вредных веществ; 4) увеличением продолжительности стекания растворов с деталей; 5) применением приспосаблив для встряхивания и обдувки при переносе подвесок в ванну промывки и др.

При разработке новых технологических процессов необходимо создавать малотоксичные электролиты, не содержащие труднообезвреживаемых компонентов. Одновременно должны решаться вопросы регенерации электролитов и утилизации ценных компонентов, продления сроков сменяемости электролитов.

Для регенерации отработанных электролитов, а также для концентрирования и извлечения ценных компонентов могут применяться методы ионного обмена, электролиза, электродиализа, выпаривания, вымораживания и др.

Уже используют на практике ионообменную установку для регенерации электролита хромирования, позволяющую регенерировать до 80 % CrO_3 . Разработан ряд методов с применением электродиализа при переработке технологических растворов травления меди в растворах хромовой кислоты. При этом в производство возвращаются растворы, содержащие 100—130 г/л CrO_3 , а на катоде можно получать металлическую медь.

В настоящее время для очистки сточных вод гальванических цехов преимущественно применяют реагентный метод на установках периодического или непрерывного действия.

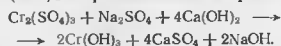
Обезвреживание цианидсодержащих сточных вод заключается в окислении цианидов различными окислителями (хлорной известью, хлором, гипосульфитом натрия, пероксидом водорода) в щелочной среде, например:



Обезвреживание хромосодержащих стоков производится в две стадии: восстановление соединений шестивалентного хрома до трехвалентного в кислой среде ($\text{pH} = 3$) и превращение его и сопутствующих металлов в малорастворимые гидроксиды. В качестве реагента-восстановителя чаще всего применяется гидросульфит натрия, во применениях также сульфит натрия, дымовые и топочные газы, содержащие диоксид серы, а также железный купорос, железо металлическое в стружке и др. Восстановление C^{VI} протекает по реакции



Далее трехвалентный хром с помощью известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ переводится в гидроксид хрома:



Для нейтрализации этим методом содержащихся в сточных водах кислот и щелочей, а также солей

тяжелых металлов используют СаО, при этом выпадают в осадок гидроксиды металлов или карбонаты тяжелых металлов, которые, за исключением карбоната цинка, еще менее растворимы, чем гидроксиды.

Недостатком реагентного метода является создание специальных комплексных очистных сооружений на больших площадях, а также безвозвратная потеря ценных компонентов (тяжелых металлов), переходящих в осадок — шлам. Образуются большие количества нейтрализованных гальванических шламов, которые из-за своей токсичности не могут быть захоронены на свалках и, накапливаясь на территориях заводов, могут попадать в канализацию, водоемы и загрязнять окружающую среду. Кроме того, после обезвреживания в воде остается повышенное содержание солей, поэтому повторное использование этой воды и создание водооборота невозможно.

Другим методом очистки сточных вод является ионообменный метод, который может реально обеспечить водооборот в гальванических производствах. Его можно использовать для обессоливания промывных вод как от отдельных процессов, так и от смешанных. Известна ионообменная установка для извлечения хрома, никеля, меди и других ионогенных продуктов.

Сравнение экономической эффективности реагентного и ионообменного способов очистки показывает большую рентабельность последнего. Кроме того, применение ионообменного способа позволяет возвращать для повторного использования очищенную воду в производство и значительно уменьшить сброс загрязнений в водоемы.

К недостаткам этого метода относится высокая стоимость и небольшой ассортимент ионообменных смол.

Контрольные вопросы

1. Назовите основное и вспомогательное оборудование гальванических цехов.
2. Какое оборудование применяют при подготовке поверхности металлов перед нанесением покрытия?
3. Какие виды оборудования применяют для покрытия мелких деталей?
4. Когда применяют автоматические линии с жестким циклом?

5. Какие загрязнения присутствуют в сточных водах гальванического производства?
6. Какие существуют способы регенерации сточных вод гальванических цехов?
7. В чем сущность реагентного метода нейтрализации сточных вод?
8. Назовите преимущества ионообменного способа очистки сточных вод.

2.4.3. ОХРАНА ТРУДА В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХАХ

Современные цехи гальванических покрытий оснащены сложнейшим автоматическим оборудованием, включающим электролитические ванны емкостью в несколько тысяч литров, системы парового и электрического обогрева, мощную общеобменную приточно-вытяжную вентиляцию, систему энергоснабжения, сложную канализацию и очистные сооружения сточных вод.

Процессы механической, химической и электрохимической подготовки деталей перед покрытием включают применение кислот, щелочей, полировочных хромосодержащих паст, органических растворителей, синтетических моющих средств и сопровождаются выделением вредных веществ в воздух рабочей зоны.

В гальванических цехах вредные вещества могут попадать в организм человека как через кожу при выполнении ручных операций, так и через легкие при вдыхании газов, паров и вызывать местные повреждения или оказывать общетоксикологическое воздействие при всасывании вредных веществ в кровь.

Шлифовально-полировальное отделение гальванических цехов относится к вредным участкам вследствие загрязнения воздуха войлочной, наждачной и металлической пылью, образующейся в процессе механической подготовки деталей, а также вследствие высокого содержания в воздухе токсичного оксида хрома. Попадание пыли в дыхательные пути и легкие работающих вызывает различные заболевания.

При химическом и электрохимическом обезжиривании из нагретых растворов в воздух попадают водород, брызги и пары щелочей, вызывающие раздражение слизистых оболочек и ожоги кожи.

В процессе *травления* черных и цветных металлов в растворах и смесях кислот в воздух выделяются водород, оксиды азота, брызги кислот (серной, хлороводородной, азотной). Попадая на кожу, кислоты вызывают тяжелые ожоги; при вдыхании паров кислот, диоксида серы, оксидов азота наблюдается сильное раздражение дыхательных путей, конъюнктивит, головная боль.

Таким образом, при проведении всех видов подготовки деталей необходимо строго соблюдать меры предосторожности. Отделение подготовки должно быть оборудовано общеобменной и местной вентиляцией, и следует принимать специальные меры для сохранности оборудования, пола и канализационных стоков. Работать со щелочами и кислотами необходимо в спецодежде; растворы готовить в специальном помещении, имеющем хорошую вентиляцию. Бутыли с кислотами и щелочами необходимо транспортировать в специальных тележках, приспособленных для выливания жидкости. Следует помнить, что кислоту нужно вливать в воду, а не наоборот. В крупных цехах обычно предусматривается механизированный разлив кислоты и щелочи посредством трубопроводов и мерных бачков, установленных над каждой ванной.

Отделение механической подготовки оборудуется мощной общеобменной и местной вентиляцией, устройством в виде специальных металлических кожухов по форме шлифовальных кругов.

В процессе *нанесения металлических покрытий* используется большое число различных химических препаратов и металлов. Из них наиболее вредно действующими на организм человека являются свинец, ртуть, хром, мышьяк и их соли, а также цианидные, фосфорные, медные и многие другие соединения. Для обеспечения безопасных условий труда все работающие в цехе должны неукоснительно выполнять инструкции и правила эксплуатации оборудования, а также правила обращения с ядовитыми веществами.

Ниже приведены общие положения по охране труда при работе в гальванических цехах.

Цианидные растворы относятся к сильно ядовитым препаратам. Смертельная для человека доза цианида натрия — 0,001 г. Предельно допустимая

концентрация (ПДК) циановодорода (сильная кислота) в воздухе составляет 0,3 мг/л.

Ванны с цианидными электролитами должны быть оборудованы мощной бортовой вентиляцией, а в нерабочее время плотно закрыты крышками.

Хранить цианидные соли и готовить цианидные растворы следует в специальном изолированном помещении. Должен вестись строгий учет расхода цианидных солей. Все операции по приготовлению и очистке цианидных растворов, выполняемые ручным способом, необходимо проводить в противогазе. Покрываемые детали после активации в кислоте следует тщательно промыть, чтобы исключить попадание кислоты в цианидный электролит и образование сильнейшего яда — синильной кислоты. После покрытия в цианидных электролитах детали промывают в непроточной воде, которую затем используют для добавления в электролит при корректировании его состава. Все промывные воды от последующих промывок направляют на обезвреживание в специальные сборники.

Категорически запрещается сливать в канализацию пришедший в негодность электролит. Такие растворы нейтрализуют, руководствуясь инструкцией, и только после анализа, подтверждающего отсутствие цианидов в растворе, и после составления соответствующего акта электролит направляют на дальнейшую очистку от других компонентов.

Первым простым признаком загрязнения воздуха цеха синильной кислотой служит появление запаха горького миндаля, что требует безотлагательного принятия специальных мер.

Очень вредны *электролиты для хромирования* и другие растворы солей хрома, применяемые для операций пассивирования, хромирования и нанесения оксидных пленок. Предельно допустимая концентрация Cr_2O_3 в воздухе составляет 0,1 мг/м³. Пары хромовой кислоты очень вредно действуют на дыхательные пути и кожу. Брызги хромовой кислоты разъедают одежду и вызывают ожоги на теле. Для защиты от попадания на кожу капель хромовой кислоты применяют одежду из кислотостойкой ткани, фартуки, сапоги, перчатки, очки

Ванны хромирования должны быть оборудованы мощной местной вентиляцией. Для уменьшения уноса в воздух хромовой кислоты пузырьками водорода, выделяющегося в процессе хромирования, в электролит рекомендуется вводить поверхностно-активное вещество — хромин.

После операции хромированные детали промывают непроточной водой, которую можно использовать в дальнейшем для пополнения электролита, убывающего за счет испарения при нагревании. Промывные воды, а также отработанные электролиты перед сбросом в канализацию подвергают специальной очистке.

Очень ядовиты свинец и его соединения. Опасно то, что свинец способен накапливаться в организме и оказывать длительное токсическое действие. Предельная допустимая концентрация свинца и его неорганических соединений в воздухе составляет 0,01 мг/м³. В гальванических цехах соединения свинца применяются при свинцевании, а также при нанесении покрытий сплавами (олово — свинец).

Цехи, где применяются соединения свинца, оборудуют мощной вентиляцией. Все работы, связанные с приготовлением и использованием электролитов для свинцевания, а также операции свинцовой пайки, отливки и очистки анодов, крацевание свинцовых покрытий проводят в спецодежде, выполняя все меры предосторожности.

Гальванические цехи занимают одно из первых мест по насыщенности средствами индивидуальной защиты для обеспечения безопасных условий труда. Для защиты органов дыхания от паров, газов, тумана и пыли рекомендуются универсальные респираторы РУ-60М со сменными фильтрующими патронами, содержащими поглотители и аэрозольные фильтры, или противогазы. Для защиты глаз при работе с концентрированными химическими веществами, а также при эксплуатации шлифовально-полировального оборудования, если не надевают противогаз, применяют защитные очки закрытого типа. Кожный покров защищают спецодеждой, защитными фартуками, перчатками, рукавицами, салогамн из кислотоустойчивых материалов; можно наносить на кожу рук защитные мази, кремы и пасты.

Контрольные вопросы

1. Перечислите виды загрязнений в цехах гальванопокрытий? Назовите ПДК наиболее опасных для здоровья веществ.
2. Каков порядок работы с цианидными растворами в цехе?
3. Как организуются безопасные условия труда в отделениях механической и химической подготовки металлов перед покрытием?

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кубасов В. Л., Зарецкий С. А. Основы электрохимии: Учебник для техникумов. 2-е изд. — М.: Химия, 1985. 168 с.
2. Прикладная электрохимия/Под ред. А. П. Томилова. М.: Химия, 1984. 520 с.
3. Шауер М. А. и др. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
4. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
5. Аколызин А. П., Жуков А. И. Кислородная коррозия оборудования химических производств. М.: Химия, 1985. 240 с.
6. Цупак Т. Е., Носиков В. Т., Начинов Г. Н., Ваграмин Т. А. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий. М.: Химия, 1980. 160 с.
7. Годовская К. И., Толстая Л. Т. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю качества электрохимических покрытий. М.: Машиностроение, 1984. 182 с.
8. Дасюк М. А., Пальмская И. Я. Оборудование цехов электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1979. 287 с.
9. Серебрянный Л. А. Безопасность труда при нанесении гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1980. 68 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абразив 133
Автоматические линии в гальванических цехах 193—195
Аккумуляторы 107—110
Активаторы 23
Активация поверхности 23, 142, 173
Аллитирование 91
Алюминий и его сплавы 32, 34, 58—60
 окисление 181—183
 пассивация 23
 полирование 141
 травление 138, 140
Андезиты 80
Ангемиты 79
Антихлор 54
Аргезиты 71
Асбест 80
Асболокнит 74, 76
Асботекстолит 75
Баббиты оловянные 70
Барaban 192, 193
Бетон 83
Бештауниты 80
Биокоррозия 39
Бром, влияние на коррозию 27
Бронзы 61—63
 литейные 62
Буферизирующие добавки 119, 120
Ванна колокольная 193
Винипласт 73, 74
Влажность критическая 37
Водород, влияние на коррозию 33
Волокниты 74—76
Вольфрам 35
Выравнивающее действие 121, 129
Выравнивающие электролиты 121
Газовая постоянная 14
Гальванодистанция 111
Гальваностегия 111 сл.
Глянцевание 132
Граниты 80
Грунтовки 93
Гуммирование 95

Диаграмма электрохимической устойчивости воды 15, 16
Дюралюмины 59, 60
Железо 32—35
 пассивация 23
Железобетон 83
Защита от коррозии 84 сл.
 электрохимическая 97 сл.
 — анодная 98, 99
 — катодная 97, 98
 — протекторная 97
Звено элементарное 71
Ингибирование 85
Ингибиторы 85—87
 анодные 86
 атмосферной коррозии 87
 катодные 86
 контактные 87
 летучие 87
 расчет концентрации 85
 травления 138
Испытания коррозионные
 камера 49
 лабораторные 43
 полевые 42
 ускоренные 43
 эксплуатационные 42
Кадмий 69
 свойства 145, 146
Кадмирование 145—151
Каменное литие 80
Катализаторы-сиккативы 93
Каучуки 76—78
Кинетика электрохимической коррозии 18—22
Кислород, влияние на коррозию 32
Кобальт 35
Коррозиометр водородный 46
Коррозионная среда, снижение агрессивности 84—87
Коррозия 8
 атмосферная 13, 35—37
 биологическая 9, 39
 ло ватерлинии 39
 водородная 33

Коррозия
 высокотемпературная 26
 газовая 26, 28—35
 избирательная 10
 квизационная 12
 контактная 41, 42
 локальная 10, 11, 13
 межкристаллитная 11, 40, 41, 47
 местная 10, 11
 морская 38
 под напряжением 11, 12
 оборудования в производстве гипохлоритов и хлоратов 105—107
 — — хлора и щелочи 99—105
 общая 13
 литинговая 10, 11, 39, 40
 подземная 37, 38
 подповерхностная 10, 11
 продукты 8
 в производстве ХИТ 107—110
 пятнами 10
 радиационная 9
 в растворах неэлектролитов 26, 27
 скорость см. Скорость коррозии
 сплошная 9, 10
 точечная 39, 40
 при травлении 12
 химическая 8, 9, 26—35
 электрохимическая 8, 9, 12—26
 щелевая 11
 язвами 10, 11
Коэффициент защитного действия 98
Краски 93
Крацевание 132
Кроющая способность 128
Лаки 93
Латуни 61—63
 литейные 62
Магний 30, 32
Макромолекулы 71
Материалы коррозионно-стойкие неметаллические 71—82

Материалы
 вяжущие химически стойкие 82, 83
 графитовые 78, 79
 керамические 81, 82
 силикатные 79—81
 углеродистые 78
Меднение 159, 160, 162—168
Медь и ее сплавы 34, 35, 60—63
 «водородная болезнь» 33
 окисление на воздухе 30
 полирование 140
 свойства 159
 травление 138
Металл
 активно-пассивное состояние 21, 22
 пассивное состояние 21—26
Металлизация
 диффузионная 90, 91
 распылением 89, 90
Методы
 коррозионных испытаний 42—49
 нанесения металлических покрытий 88—91
 определения толщины покрытий 185—187
 очистки сточных вод 197
 поляризационных кривых 46
Микропрофиль поверхности 128
Микрораспределение металла 128
Молибден и его сплавы 66, 67
Монель-металл 64
Моноксид углерода, влияние на коррозию 33, 34
Наводороживание металлов 119
Наполнители 93
Нернста уравнение 14
Никелирование 160, 161, 168—172
 химическое 172—174
Никель и его сплавы 32—35, 63—65
 пассивация 22
 свойства 159
Обезжиривание поверхности 160, 191, 199
 химическое 133—135
 электрохимическое 135, 136

Оборудование цехов гальвано-покрытий 169 сл.
вспомогательное 190
основное 190
Обработка поверхности
абразивная 132
гидроабразивная 133
Оксидирование
анодное электрохимическое 182
химическое 181
Олово и его сплавы 69, 70, 152
Оловянирование 152—157
ОРТА 102
Осадки
блестящие 120, 121
губчатые 122
структура, влияние различных факторов 116—124
Охрана труда в гальванических цехах 199—202
Пассиваторы 22
Пассивация металлов 22
методы 25
Пассивность анодная 24
Пасты
ГОИ 132
защитные 96
полировочные 132
Перепаивание металлов 21, 25
Пятнигообразование 21
Плакирование 89
Пластики слоистые 75
Пластификаторы 92
Пластмассы 72—77
композиционные 72
простые 72—75
сложные 75—77
Пленки защитные 24, 29, 30
оксидные 28, 29
Пленкообразующие вещества 92
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 120
Подготовка поверхности перед нанесением покрытий 129—142
Показатель глубинный 45
Покрытия защитные 87
анодные 88, 111, 112
антикоррозионные свойства 189
атмосферостойкие 93

Покрытия защитные
блеск 189
влияние различных факторов 117—124
внутреннее напряжение 159
защитная способность 189
защитно-декоративные 159
катодные 88, 111, 112
классификация 111—113
композиционные электрохимические 112
контроль внешнего вида 184
— качества 184—189
лакорасочные 92—94
металлические 88—92
нанесение электроосаждением см. Гальваностегия
неметаллические 92—96
полимерные 94, 95
пористость 186, 187
прочность сцепления 188
смазки и пастами 96
специальные 112
твердость 188
термостойкие 94
толщина 184—186
функциональные 112
химические 113
химически стойкие 93
Поливинилхлорид 73
Полимербетоны 83
Полимерные материалы 71—78
Полимеры
термоластичные 71
термоактивные 72
Полипропилен 72, 73
Полирование 131, 132, 139
электрохимическое 191
Полистирол 74
блочный 73
Полиэтилен 72, 73, 95
Поляризационные кривые 19, 21
электроосаждения меди 162
— никеля 169
— олова 154
— цинка и кадмия 147, 149
Поляризация 19
анодная 21
катодная 20
Потенциал электрохимический
коррозии 18, 19

Потенциал электрохимический
необратимый 17
неравновесный 17
обратимый 14—17
равновесный 14—17
стандартовый 14
стационарный 17, 18
Пресс-порошки 74
Протектор
анодный 97
катодный 98, 99
Процессы коррозионные
классификация 8—12
самопроизвольные 9
скорость см. Скорость коррозии
условия возникновения 16—18
Распределение тока и металлов на поверхности катода 124—129
Расценивающая способность электродов 125
Растрескивание внутрикристаллитное 33
Реакции коррозионные
анодная 13
катодная 13—15
особенности 20
Регуляторы роста кристаллов 120
Резины 77, 78, 95, 96
Ржавчина 51
Свинец 68, 152, 202
Свинцевание 152, 153, 158
Сенсибилизация поверхности 173
Сера, влияние на коррозию 27
Сероуглеродистые соединения 34
Силицирование 91
Силумины 59, 60
Ситаллы 81
Скорость коррозии 44
атмосферной 37
газовой 31—35
снижение 85—87
электрохимической 19
Смазки жидкие 96
Сплавы
железоуглеродистые 50—53
кремнистые 53
легированные 53—55
на основе железа 50—58
Среда коррозионная 8

Стали
жаропрочные 58
жаростойкие 57, 58
коррозионно-стойкие 55
коррозия в безнах 27
легированные 55—58
нержавеющая 34
обезуглероживание 32, 33
окалиностойкие 55, 58
оксидирование 180, 181
перелазивания 25
углеродистые 32, 34, 50
хромистые 55, 56
хромоникелевые 56
хромоникельмолибденовые 56, 57
Стагноль 70
Стекло
кварцевое 81
цинкастое 80, 81
Стеклобетон 83
Стекловолокниты 75, 76
Стеклотекстолит 75—77
Стойкость коррозионная 8
десятибалльная шкала 45
Сточные воды цехов гальвано-покрытий 195, 196
обезвреживание 196—198
Текстолит 75, 76
Текстура 117
Теория пассивности 24
Термодинамика электрохимической коррозии 14—16
Титан и его сплавы 65, 66, 141
Ток
ионизации 16
коррозии 18
Токовый показатель коррозии 45
Топливные элементы 107
Травители 44
Травление 136—139
анодное 139
катодное 139
химическое 136—138, 191, 200
электрохимическое 138, 139
Усталость коррозионная 12
Фаолит 75, 76
Фарадея
заков 18
число 14
Фарфор 82