



НАУКА
И ПРОГРЕСС

О.И.Жолондковский
Ю.А.Лебедев

БОЙ С ПОЖИРАТЕЛЯМИ МЕТАЛЛА

Издательство „Знание”



**О.И.Жолондковский
Ю.А.Лебедев**



**НАУКА
И ПРОГРЕСС**

БОЙ С ПОЖИРАТЕЛЯМИ МЕТАЛЛА

**Издательство «Знание»
Москва 1984**

ЖОЛОНДКОВСКИЙ Олег Ильич — инженер, автор многих изобретений в области защиты окружающей среды, выступает как журналист — популяризатор научно-технических знаний на страницах журналов;

ЛЕБЕДЕВ Юрий Александрович — кандидат технических наук, преподаватель МВТУ им. Н. Э. Баумана. Выступает на страницах журналов по вопросам химии, химической технологии и на другие темы.

Рецензенты: **Иванов Евгений Сергеевич** — кандидат технических наук; **Новаковский Вадим Михайлович** — кандидат технических наук.

Автор предисловия — **Чернова Галина Прокофьевна**, доктор химических наук.

Научный редактор — **Новаковский Вадим Михайлович**.

Жолондковский О. И., Лебедев Ю. А.

Ж79 Бой с пожирателями металла. — М.: Знание, 1984. (Наука и прогресс). — 144 с.

25 к.

75 000 экз.

Каменный век, бронзовый, железный... Эпохи сменяют друг друга, оставляя людям не только достижения, но и проблемы. И одной из острейших является проблема сохранения металла.

Нет такого рода деятельности, при которой не приходилось бы сталкиваться с разрушительной силой коррозии. Борьба с коррозией — тема этой книги. Написанная в доступной форме, книга поможет найти среди множества средств «антикоррозийной терапии» наиболее эффективные для тех или иных условий.

Для широкого круга читателей.

Ж $\frac{2704070000-053}{073(02)-84}$ 51—84

ББК 34.66
6П4.52

Предисловие

В реальных условиях, существующих на земле и в ее недрах, большинство металлов находится в устойчивом состоянии, т. е. в виде руды — оксидов, солей.

Но еще в глубокой древности люди научились получать металлы из руды и использовать их в своей практической деятельности. Технический прогресс и развитие промышленности в большой степени обусловлены созданием производства металлов. Главный металл нашей эры — железо, основа сталей и чугунов. Его мировое производство во много раз выше, чем других металлов, и составляет 90 %.

Однако неустойчивость металлов, и в первую очередь сталей, приводит к их окислению, разъеданию, разрушению — коррозии. Потери металла от коррозии велики — 30 % годового производства, причем 10 % теряется безвозвратно, распыляется.

Проблема коррозии металлов стала особенно острой в последние десятилетия, когда увеличилось производство металла (например, в СССР выплавляется около 150 млн. т стали в год), колоссально возросли количество, сложность и стоимость металлических сооружений, аппаратов, машин. Возникли совершенно новые производства, где металл соприкасается с химически активными веществами при высоких температуре и давлении, усилилось загрязнение окружающей среды, и опасность коррозионного разрушения металлов возросла. По вине коррозии преждевременно выходит из строя оборудование, происходят его остановки, разрушаются строительные конструкции.

Необходимость борьбы с коррозией очевидна. Объем возможных разрушений от коррозии можно показать на примере магистральных трубопроводов для транспорти-

ровки нефти, газа, нефтепродуктов. Их протяженность в нашей стране составляет 220 тыс. км. Трубопроводы пролегают в различных природных условиях — от засоленных пустынь Средней Азии до болот и вечной мерзлоты Севера — и подвергаются коррозии изнутри и снаружи. Надежность их работы зависит прежде всего от состояния противокоррозионной защиты.

Высказывается мнение, что человечество вступает в «век коррозии», когда в условиях ограниченности природных ресурсов коррозионные процессы существенно повлияют на скорость технического прогресса.

Вот почему так интенсивно развивается наука о коррозии и защите металлов. О ее развитии свидетельствует также большое количество публикуемых во всем мире научных статей, монографий, учебников, появление специальных журналов. Во многих высших учебных заведениях готовят специалистов в области коррозии и защиты металлов — инженеров-коррозионистов. Создаются новые научно-исследовательские институты и лаборатории для изучения коррозии и методов борьбы с нею. Уже много сделано, но коррозия многолика и до раскрытия всех ее тайн еще далеко.

Предлагаемая читателям научно-популярная книга в доступной и увлекательной форме раскрывает сущность процесса коррозии металлов и описывает существующие методы борьбы с ней. Можно полагать, что книга будет интересной и полезной для широкого круга читателей, прежде всего для молодежи, и, возможно, привлечет некоторых из них к этой важной области знания.

Г. П. ЧЕРНОВА, доктор химических наук



ГЛАВА I. **ВРАГ**

Обглоданные века, или Введение в коррозиоведение

Говорят, Пушкин остался бы жив после роковой дуэли, если бы в начале прошлого века медицина знала пенициллин, а по телефону можно было вызвать скорую помощь... Уровень развития общества, его технический потенциал определяются ходом исторического процесса, который, в свою очередь, зависит от уровня производительных сил. Для того чтобы в пушкинскую эпоху существовали автомобили, пенициллин и прочие атрибуты, неотделимые от нашего времени, вся предшествующая многотысячелетняя эпоха развития человеческого общества должна была поспешать вперед несколько быстрее, чем это было в действительности.

Быть же более проворной истории мешало многое: своеобразие законов развития общества, бесчисленные войны, разрушительные стихийные бедствия.

В этом же ряду мы рискуем поставить и то, что составляет предмет описания этой книги, — коррозию. Ведь

она, как говорят факты, «обглодала» несколько веков развития у всех цивилизованных народов.

Как только не называют XX век: атомным, космическим, веком кибернетики. Но ведь до сих пор было принято называть века по материалам, из которых делались орудия производства *... И железный век еще не кончился. Александр Блок сказал: «Двадцатый век еще железней!»

Несколько сотен тысяч лет шел «век каменный». Начался он с того, что прапредок человека, гонимый любопытством и изменяющимися условиями существования, слез с дерева на землю и взял в руки палку и камень. Множество врагов окружало его: саблезубые тигры и пещерные медведи, гигантские мамонты и свирепые туры... А в недрах магнитных аномалий дремала страшная врагиня его далекого будущего — Коррозия.

Все металлическое, что могло окислиться, окислилось. Правда, нельзя сказать, чтобы металлы лежали совсем уж без движения: внутренние силы планеты, мощная эрозия, биосфера перемещали миллионы тонн железа, меди, алюминия и многих-многих других металлов. Один планктон в Мировом океане поглощал (да и сейчас поглощает!) около полумиллиарда тонн железа в год. Оно необходимо ему для построения фермента, интенсифицирующего дыхательный процесс. Но все эти движения еще не были связаны с ноосферой **, т. е. сферой разума, и в них почти не участвовали чистые металлы.

В финском эпосе «Калевала» есть такое место:

Ты ведь не было великим
Встарь, когда еще безвестно
Ты в груди горы таилось,
На уступах скал высоких,
На хребте болот лежало.
Ты комком земли валялось,

* Представление о трех «веках» развития человечества возникло еще в античном мире (Тит Лукреций Кар) и в дальнейшем неоднократно обсуждалось многими. Сам же термин «железный век» как научный введен в 1836 году датским археологом Н. Ю. Томсеном.

** Понятие ноосферы, введенное в науку в 1927 г. французским математиком и философом Е. Ле Руа на основе биогеохимической концепции биосферы академика В. И. Вернадского, включает в себя и весь комплекс действий человека по обузданию коррозии.

Ты лежало пылью ржавой.
И тогда тебя, железо,
И олень, и лось топтали...

Действительно, люди видели железную руду, но не понимали, что она для них будет значить в будущем. Сама по себе она ни на что не годилась. Правда, время от времени кому-то — пытливому или удачливому? — попадали в руки странные тяжелые «камни», которые не раскалывались от удара, а сплющивались, были прочны и вместе с тем пластичны. Это были железные или железоникелевые метеориты. Металл, из которого они состоят, обладает замечательным свойством — он почти не ржавеет. Мы можем судить об этом на основании строгих фактов. Например, найденные недавно осколки метеорита Чинге имели острые края (у обычного железа ржавчина их «сглаживает»), хотя время падения этого небесного гостя отстоит от нашего на несколько тысячелетий.

Конечно же, металл шел в дело. Так, одно из старейших сооружений на Земле — пирамида Хеопса, которой уже около 5000 лет, имеет в своей конструкции пруты из метеоритного железа, служащие в качестве связей между каменными глыбами. Из метеоритного железа были и предметы, найденные при раскопках Эль-Обейда и Ура, относящиеся к IV—III тысячелетиям до нашей эры.

Однако на одних метеоритах цивилизацию не построишь — небо всегда было скуповато на подарки. И человек упорно искал металл на Земле. Причем искал, как говорится, днем с огнем. Ведь в огне прилетали небесные камни; в огне прочнели концы копий и палиц; он заставлял растрескиваться несокрушимые камни и превращал в камень мягкую глину.

К тому времени, когда был найден металл, люди весьма преуспели в искусстве обрабатывать камень, обжигать глиняную посуду и складывать очаги.

Прежде служили оружием руки могучие, когти,
Зубы, камня, обломки ветвей от деревьев и пламя,
После того была найдена медь...

Так писал в своей поэме «О природе вещей» античный философ Тит Лукреций Кар. Медь иногда встречается в природе в виде довольно крупных самородков. Может

Быть, какой-то наш дальний предок случайно вместо кремня, из которого он хотел сделать наконечник стрелы, подобрал с земли медный самородок и стал стучать по нему каменным молотком. И очень обрадовался, когда грязный зеленый камень прямо на глазах стал превращаться в блестящую, как солнце, пластинку. Если все это было именно так, то человек, нашедший «камень», был и первооткрывателем меди, и изобретателем способа ее обработки. Потом из меди научились делать и рыболовные крючки, и стремена, и наконечники для копий, и щиты, и даже зеркала! Выплавленную из руды медь разливали в каменные формы, которые с большим искусством выскабливали в камне или делали из сырой глины, и выковывали из нее боевые топоры и кинжалы. В «Илиаде» есть упоминание о том, как Ахиллес «двенадцать сынов благородных троянцев острою медью зарезал, свершив нехорошее дело».

Но если каменный век длился сотни тысяч лет, то медный промелькнул за какую-нибудь тысячу. Его торопила всесильная Коррозия. Лишенная антикоррозионного покрытия медная посуда быстро окислялась: зеркала тускнели, тупились режущие кромки инструментов и оружия. В разных странах медный век кончался в разное время. Как правило, конец ему приходил тогда, когда поблизости с местом добычи меди находили «оловянный камень» — минерал, из которого впоследствии научились выплавлять олово. Попадание этого минерала в медеплавильную печь привело к результату, настолько поразившему плавильщиков, что забыть его было просто невозможно! Добавка олова снизила температуру плавления и повысила прочность металла. Сделала его более блестящим и почти не боящимся окисления. Этот металл теперь мы называем бронзой.

В III—II тыс. до н. э. бронза широко внедрилась во многих странах. Каменный век держался только в тех странах, где не встречались медные руды. Но вскоре и туда стали завозить изделия из бронзы. Там же, где руда была, бронзовая культура достигла расцвета. Исследуя свайные постройки Западной Швейцарии, археолог В. Гросс в конце прошлого века нашел множество бронзовых мечей, «сохранившихся так хорошо, будто бы они только что вышли из рук литейщика». Тонкий орнамент, изысканная форма рукоятки и клинка, необычайно острое лезвие. За истекшие тысячелетия прожор-

ливое чудовище Коррозия лишь слегка лизнуло бронзовые щеки нового века, покрыв их благородной патиной.

Прошло еще 2—3 тысячи лет, и новое открытие подняло человека на следующую ступень освоения мира. В XIII в. до н. э. в одном из наиболее глухих районов земли хеттов, в горах Армении, из красно-рыжего камня был получен темный металл, годный для приготовления орудий труда.

Раз возникнув, от отца к сыну передавался секрет сыродутного процесса — восстановления железной руды древесным углем в специальных печах — горнах, раздуваемых с помощью кузнечных мехов. Рецепт предписывал проковать образовавшуюся на дне печи крицу — комок пористого железа весом до нескольких десятков килограммов для уплотнения и удаления из нее шлака.

Это были, несомненно, великие мастера. Они открыли способ получения железа при температуре всего 900°, когда до точки его плавления (1539°) оставалось более чем полтысячи градусов!

К сожалению, как это часто бывает, их современники не сразу сумели оценить важность изобретения и далеко не всюду в одно время наступил железный век. В Сирии, Малой Азии, Закавказье, Индии новый металл приобрел практическое значение в XI в. до н. э., в Нубии, Судане, Ливии — в VI в. до н. э., в Китае — в V в. до н. э., в центре Африки — во II в. до н. э., в Индокитае и Индонезии — на рубеже нашей эры, а в Америке, Австралии и на островах Тихого океана — в XVI—XVII вв.!

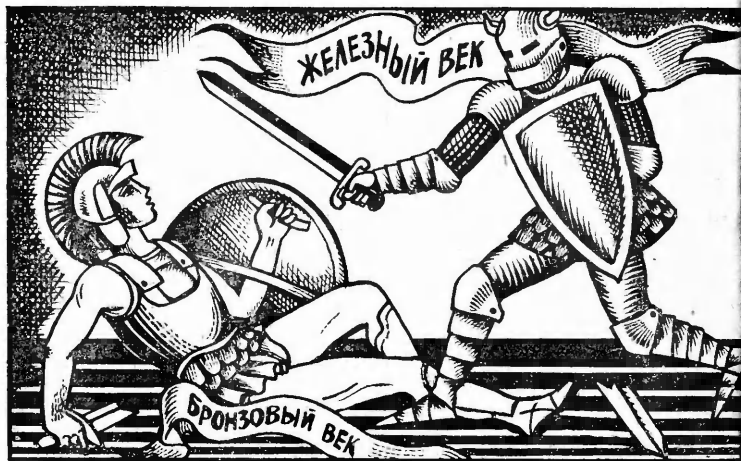
У древних славян и скифов железо окончательно победило бронзу во второй половине VII в. до н. э., хотя первые находки железных предметов относятся к середине II тыс. до н. э. (например, железный кинжал, обнаруженный при раскопках близ г. Элисты). Получить железо поначалу было труднее, а значит и дороже, чем бронзу. Правильно обрабатывать и превращать его в закаленную сталь научились далеко не сразу, а обработанное по технологии бронзового века, оно было немногим прочнее своей предшественницы. А главное — оно... очень быстро ржавело.

Тем не менее уже подкованные железом кони в колеснице Истории побежали резвее, и она теперь в среднем за несколько столетий стала переноситься от родовой вольности к жестким рамкам государства, от петляния

по джунглям предыстории к стремительному движению исторического процесса.

Почему так было? Советский историк Э. Берзин указывает, что этот исторический перелом «... был подготовлен экономическим кризисом, вызванным как перенапряжением производительных сил (великодержавные войны, лихорадочное, непомерное строительство дворцов и храмов, чтобы укрепить идею той же великодержавности), так и полным исчерпанием ресурсов этих производительных сил, т. е. возможностей бронзового века» (разрядка наша.— О. Ж. и Ю. Л.). Вот почему человечество вступило в революцию, в которой рождался железный век. Исторический перелом оказался трагичным и кровавым. Новый этап развития производительных сил, ознаменовавшийся усовершенствованием оружия, поднял на новую высоту и силы зла. Именно в ходе железной революции была изобретена тактика «выжженной земли».

«...Я занял горные проходы,— писал ассирийский царь Ашшурнасирпал II,— и убил их множество в их больших городах. Их трупы усеяли ущелье, как листья. Я сжег много добычи, я сам взял много пленных. Одним я отрубил руки и ноги, другим же — нос и уши, третьим — выколол глаза». Одной из причин появления этой тактики было демографическое давление, возникшее в конце предыдущей эпохи вследствие чрезвычайно низкой



производительности бронзовых и деревянных сельскохозяйственных орудий, практически непригодных для обработки каменистых почв. Продовольствия же не хватало даже для своих, откуда же его взять еще и для пленных?

И неотвратимо железо проникло во все сферы человеческой деятельности, и, по словам Э. Берзина, «железный топор и железный сошник начали постепенно продвигаться в леса Европы и Азии, и демографический кризис конца бронзового века довольно быстро сменился проблемой нехватки населения». Теперь пленный — источник дарового труда. Рабовладельческий строй естественным образом укоренился почти во всех странах. Можно сказать, что железный век дал рабовладению новый импульс к жизни.

Рабство!.. Одна из самых трагичных страниц человеческой истории. Однако Ф. Энгельс со свойственной ему проницательностью отметил: «Нам никогда не следовало бы забывать, что все наше экономическое, политическое и интеллектуальное развитие имело своей предпосылкой такой строй, в котором рабство было в той же мере необходимо, в какой и общепринято. В этом смысле мы вправе сказать: без античного рабства не было бы и современного социализма».

Итак, духовные результаты железной революции налицо. Это те воплотившиеся в жизнь идеи, которые, пронизывая деятельность многих поколений, стали фундаментом современной культуры.

Вот что писал академик А. Е. Ферсман: «Железо не только основа всего мира, самый главный металл окружающей нас природы, оно основа культуры и промышленности, оно орудие войны и мирного труда. И трудно во всей таблице Менделеева найти другой такой элемент, который был бы так связан с прошлыми, настоящими и будущими судьбами человечества». Людям известен металл, который Д. И. Менделеев поместил в своей таблице в клетке под номером 26, уже 3 тыс. лет. Железный век длится столько, сколько длились медный и бронзовый, вместе взятые. Он произвел переворот и в науке, и в технике, и в военном деле, и в политике. Но где же главные герои происшедшего переворота — железные орудия труда, оружие, утварь, где материальные свидетельства происходивших событий?

гое заросло землей... Но, конечно, не будь коррозии, на-
ходок было бы куда больше!

А ведь Куликовская битва — это «всего» 600 лет на-
зад, эпоха, когда искусство выделки железа имело более
чем полторатысячелетнюю историю. Впрочем, даже в
это время старый сыродутный способ его получения все
еще широко применялся на практике. Об этом зримо
свидетельствуют изрядно разъеденные ржавчиной крицы
XIII—XIV вв., экспонировавшиеся на выставке в Исто-
рическом музее, посвященной 600-летию «небывалой се-
чи». Что же говорить о временах, отдаленных от нас на
десятки веков!

На Кавказе рассказывают о прекрасных шашках,
верно служивших воинам в борьбе против завоевателей.
Несколько таких чудо-клинков сделал один горец. Вот
легенда о нем: «Когда о его шашках прослышал другой
кузнец, он решил испытать, чей клинок крепче. Встрети-
лись на базаре. Выхватили оружие. «Смотри («гур-
да!»)!» — крикнул первый и ударил по шашке соперника.
Перерубил булат, а вместе с ним и мастера».

Один из авторов этой книги — страстный любитель
холодного оружия — мечтал о том, чтобы хоть раз взгля-
нуть на удивительно красивую макроструктуру настоя-
щей гурды. По слухам, в Тбилиси, в Государственном
музее Грузии известный историк К. К. Чолокашвили
хранил в запаснике именно такой клинок.

И вот стеллажи с оружием. Древние мечи с изобра-
жением бегущего зверька. Одни в нем видели волка,
другие обезьяну. Хевсурские почти прямые клинки с изо-
бражением круга и креста. Дивные кинжалы с волнис-
тым узором на стали. Один из них Константин Констан-
тинович берет в руки и декламирует:

Люблю тебя, булатный мой кинжал,
Товарищ светлый и холодный.
Задумчивый грузин на месть тебя ковал,
На грозный бой точил черкес свободный.

Котэ — так зовут кандидата исторических наук Чо-
локашвили его сотрудники — проделал огромный труд.
Он среди древних рукописей нашел наставление по из-
готовлению булата и совместно с металлургами акаде-
миком Ф. Тавадзе и инженером К. Лежавой воспроизвел

старинный способ получения удивительной по крепости стали.

А как же гурда? Гурды, к глубочайшему сожалению, в музее нет. Да и вряд ли она вообще сохранилась. Злая старуха Коррозия сделала свое черное, вернее, чернобурое дело...

С развитием техники, появлением различных материалов, необходимых человеку для строительства и производства множества предметов, проявлялось действие коррозии и на них. Причем чем быстрее росло количество конструкций, изделий, машин, чем больше становилось заводов, фабрик, тем больше загрязнялась окружающая среда и тем больше выявлялось видов и форм коррозии металлов и неметаллических материалов.

Коррозия стала бичом века. Показательно, что фирмы, торгующие антикоррозийными средствами, на рекламных буклетах изображают коррозию в виде разных страшилищ: гигантского варана, терзающего фермы моста, акулы, прогрызающей днище судна, осьминога, разрывающего своими щупальцами кристаллическую решетку металла.

Коррозия, как оборотень, многолика, а ущерб от нее огромен и делится на прямой и косвенный. Дань, которую платит ежегодно наша страна коррозии только в виде прямого ущерба, оценивается суммой, превышающей бюджет Грузии, Азербайджана, Молдавии, Латвии, Киргизии, Таджикистана, Армении, Туркмении и Эстонии, вместе взятых. Это 13—14 млрд. рублей!

США из-за всех последствий коррозии недосчитали за 1975 г. суммы, равной состояниям Меллонов, Дюпонов и впридачу всего гангстерского подполья, т. е. не менее 70 млрд. долларов. Если их разделить между всеми жителями Штатов, получится немаленькая сумма — 300 долларов на каждого человека, включая младенцев.

В Англии же ущерб от самой коррозии и стоимость противокоррозийных мероприятий еще в 1920 г. исчислялись в 1365 млн. фунтов в год.

Косвенные потери превышают прямые вдвое, а то и более. Это остановка погубленного коррозией оборудования, т. е. тысячи и тысячи тонн недоданных народному хозяйству удобрений, не вышедшие в страдную пору на поля тракторы и комбайны, это дефицит металла, возникающий из-за солидного припуска на коррозию в метал-

лургии, это отравление почвы и загрязнение грунтовых вод соединениями металлов и т. д.

Вот только один конкретный пример. Извлечение серы из природного газа и нефти сегодня имеет колоссальное значение, так как она применяется в целом ряде отраслей промышленности — резиновой, в производстве синтетических волокон, в медицине, сельском хозяйстве и т. д. Одним из распространенных способов ее получения является так называемый стретфорд-процесс, при котором применяется весьма дорогой реактив дисульфонат антрахинона. Теоретически он не должен расходоваться, но в результате коррозии аппаратуры ионы железа взаимодействуют с ним и вызывают его разрушение. Безвозвратно теряется дорогой реактив, а дальше по цепной реакции — косвенные потери в резиновой промышленности, производстве синтетических волокон, медицине, сельском хозяйстве и т. д.

Проблемы борьбы с коррозией настолько насущны, что в социалистических странах, например, они координируются в рамках СЭВ. Успех же их решения зависит от того, как каждый, кто с ними так или иначе соприкасается, будет готов к схватке с пожирателями металлов.

С точки зрения истории, науки и инженерии

Прежде чем продолжить разговор о коррозии, следует сделать одно замечание. Оно относится к философской стороне обсуждаемого предмета. Наступила пора дать определение термину «коррозия». Но это не так просто сделать, ибо коррозия многолика и многообразна представления о ее природе. Так, известный советский электрохимик и коррозионист В. В. Скорчеллетти считает, что «...термин «коррозия» имеет не столько научное, сколько инженерное значение», а в учебнике «Основы металловедения и теории коррозии» А. И. Малахова и А. П. Жукова коррозия определена, как «...разрушение изделий под действием внешней среды». Сюда напрашивается уточнение, что разрушение нежелательное, ибо есть случаи, когда коррозия нужна, когда технологи специально создают условия, при которых изделие должно прокорродировать, например, для того, чтобы выявить текстуру на поверхности металла. Интересный образ

нарисовал патриарх английских коррозионистов Ю. Р. Эванс: «Коррозию металлов в широком смысле этого термина можно уподобить зданию с большим количеством флигелей, сооружению, к которому различные категории посетителей подходят с разных углов, и их впечатление будет зависеть от того, с какой стороны они смотрят на него».

Ученые, разрабатывающие международный стандарт коррозионной терминологии, решили остановиться на таком ее относительно объективном определении: «физико-химическое взаимодействие металла и среды, в результате которого изменяются свойства металла и может произойти его разрушение».

Когда же сложилась теория коррозионных процессов, которая послужила фундаментом современных научных представлений? Подобно большой реке, крупная научная теория имеет много истоков. Сливаясь друг с другом, они формируют русло новой теории не сразу. В 20-х годах XIX в. французский химик Л. Ж. Тенар и английский химик и физик Гемфри Дэви, оба почетные члены Петербургской академии наук, указали на важную роль кислорода в коррозионных процессах и обратили внимание на электрохимический характер этих процессов.

«Настоящим творцом электрохимической теории коррозии,— пишет создатель первой в СССР научной коррозионной лаборатории член-корреспондент АН СССР Г. В. Акимов,— считается швейцарский физико-химик Огюст Делярив. В работе, опубликованной в 1830 г., Делярив для объяснения явлений коррозии предложил гипотезу микроэлементов. Согласно этой гипотезе, на металле, погруженном в электролит, возникает множество гальванических пар микроскопических размеров, причем сам металл играет роль анода и разрушается, а более благородные включения служат в качестве катодов — на них выделяется водород».

Делярив был членом Французского объединения пяти академий, членом Королевского общества в Англии, кавалером множества орденов и членом главных академий Европы. Но как это ни странно, его статья 1830 г. на большинство современников впечатления не произвела. Правда, существует мнение, что М. Фарадей склонялся к электрохимической трактовке коррозионных процессов именно под влиянием идей Делярива. Но, как говорится, одна ласточка весны не делает. И в знаменитом энцик-

лопедическом словаре Ларусса в статье, написанной еще при жизни Делярива, перечислены многие его научные достижения: и изучение теплопроводности дерева, и опыты гальванической позолоты, и изобретение особого компаса, и разработка теории гальванического элемента, и многие другие, но о классической работе по теории коррозии — ни слова. К сожалению, только что образовавшееся русло электрохимических представлений о коррозии было заковано льдом общественного равнодушия. Но это и не удивительно. Тогда еще не было серьезной научной базы для изучения коррозии. Труды пионеров-коррозионистов получили дальнейшее развитие лишь в 1901—1906 гг. в результате работ Шведской школы (Эрикссон-Аурен и Пальмер), отстаивавшей электрохимическую теорию коррозии и изучавшей в основном вопросы ржавления железа. Но ведь в то время еще и атомно-молекулярное учение не было общепризнанным! Так, в лекциях по теоретической химии, которые слушали студенты Санкт-Петербургского университета в 1901 г., утверждалось, что «опыт никогда не мог показать существование атомов или промежутков между ними, и, стало быть, допущение, что тела сплошны, гораздо более отвечает нашему наблюдению». Указывалось, что атомы и молекулы — это только схемы, приемы (модели, как сказали бы сегодня), и слушателей предостерегали против того, чтобы принимать «эти схемы за нечто реальное или научно доказанное и обоснованное». Все это свидетельствует о смелости и проницательности шведских ученых, но также говорит и о молодости коррозионной науки. Но молодость — это время бурного роста. Электрохимическая теория шведских ученых для науки о коррозии стала как бы катализатором в дальнейшем развитии исследований этого явления. Вскоре появилась Балтийская школа (Центнершвер). Она занималась теорией коррозионных процессов и в особенности их кинетикой (1914—1928 гг.). Германская школа (Тамман, Гортлер, Гейн, Бауер, Штраус, Кон) уделила много внимания металлографической части проблемы, Англо-американская школа (Уитней, Астон, Эванс, Уокер, Бенгаут, Спеллер, Френд и др.) начиная с 1903 г. дала много работ в этой области, выяснивших влияние внешних условий на коррозию, роль защитной пленки, так называемых концентрационных пар и т. д.

После этого количество теоретических работ и обоб-

щений экспериментального материала росло буквально лавинообразно. Имеются данные Ф. Спеллера о том, что число отдельных статей, посвященных коррозии металлов, уже к 1935 г. достигло 10 тыс. В настоящее время, по самым скромным подсчетам, число публикаций по вопросам коррозии значительно превысило миллионный рубеж.

Особо хотелось бы отметить работы одного научного коллектива. Мы имеем в виду ученых отдела электрохимии и коррозии металлов Научно-исследовательского физико-химического института (НИФХИ) им. Л. Я. Карпова. Руководитель этого отдела, директор института академик Я. М. Колотыркин лет 40 назад совместно с академиком А. Н. Фрумкиным заложили фундамент того, что называется современной теорией электрохимической коррозии. По этому поводу в недавнем докладе на международной конференции сказано следующее: «Открылась возможность перехода от классической электрохимии идеализированного электрода к реальной электрохимии корродирующих металлов и сплавов, которая уже начинает оформляться как крупный раздел фундаментальной науки». Это высокая оценка, ибо и в наш век научно-технической революции крупные разделы фундаментальной науки появляются редко, а практическую пользу приносят огромную.

Многоликая, она и ест металлы по-разному

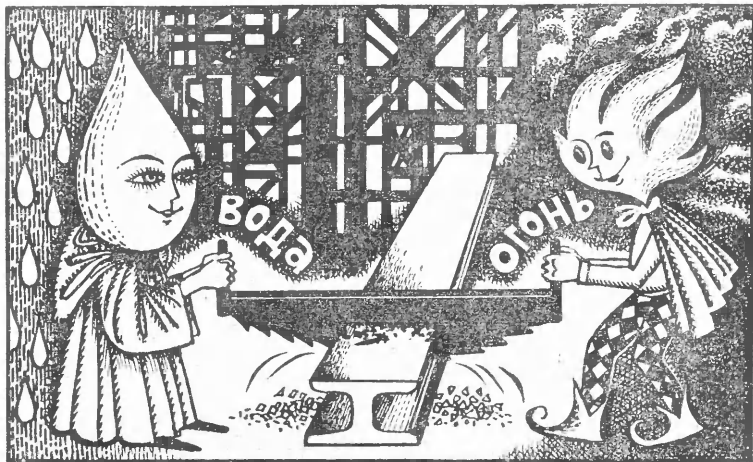
Протекла крыша дома. А ведь железом крыта! Железом ли? Полезайте на крышу, и вы увидите, что вместо звонких и прочных листов у вас под ногами начнут хрустеть и ломаться, рассыпаясь в порошок, коричнево-бурые листы, имеющие с исходным железом лишь то сходство, что лежат они на его месте. В данном случае вы наблюдали общую, или сплошную, коррозию. Так ржавеют рельсы, трубы, арматура, прокат, брошенные под открытым небом или в складских помещениях с условиями, близкими к «открытому небу».

Сплошную коррозию зовут равномерной, если она «съедает» металл слой за слоем, как сладостен, который облизывает эскимо равномерно по всей поверхности. Она может быть и неравномерной, если, облизывая свое «эскимо» со всех сторон, все же по каким-то причинам

одни участки поедает несколько быстрее, чем другие. Сплошная коррозия, несмотря на свое несколько угрожающее название, является, как правило, одним из наименее вредных ее видов.

Если сплошная коррозия не сопровождается другими видами коррозионного разрушения, то материал теряет свои свойства довольно медленно и, что очень важно, практически равномерно. Это позволяет, в частности, несколько задержать потерю механической прочности деталей и узлов, дав первоначальный «припуск» на коррозию, т. е. увеличив толщину, или сечение, детали настолько, чтобы обеспечить требуемую прочность на весь предполагаемый срок работы в коррозионной среде. «Скармливать» металл — конечно, не самое последовательное решение в борьбе с коррозией. Пора принимать и более решительные меры. Однако не будем забывать о том, что эта добровольная уплата «податей» не раз выручала людей в прошлом. Благодаря ей стали возможными железные дороги, мосты и многое другое, ржавеющее потихоньку, не грозя внезапными катастрофическими последствиями.

Куда опаснее различные виды местных коррозионных поражений. Их разнообразие обусловлено сложным комплексом причин, среди которых одно из важнейших мест занимает структурная и химическая неоднородность самого металла. Дело в том, что абсолютно чистый и

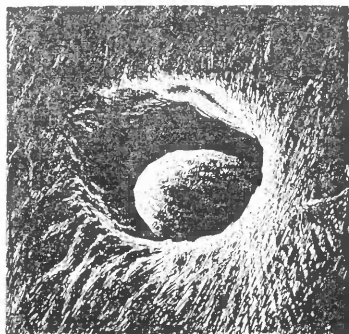


однородный металл получить практически невозможно. Любой кусок технического металла содержит примеси и имеет несовершенства. Мало того, для придания определенных свойств — прочности, жаростойкости, высокого электрического сопротивления или малой остаточной намагниченности — к основному металлу специально добавляют некоторое количество другого или других металлов, называемых легирующими добавками. А это еще усложняет структуру металла. Чаще всего легирующие элементы и примеси не абсолютно равномерно распределяются в принимающем их кристалле. Они собираются «кучками», расталкивают или, наоборот, притягивают соседние атомы, ломают правильный порядок кристаллической решетки, открывая коррозии множество точек для нападения.

Любимые условия коррозии — огонь и вода. Стоит вынуть заготовку из горна, она тут как тут и начинает грызть заготовку горяченькую, но любит она металлы и во влажном состоянии. Здесь коррозия выступает в роли «земноводного» и поселяется поближе к воде, в укрытых и влажных местах. Ну а вырасти до гигантских размеров или стать величиной с мышь, а то и блоху, которая спрячется в любой щели, — это для нее дело техники. Вот и оставляет она самые разные следы, т. е. виды коррозионных поражений: подповерхностные, межкристаллитные, щелевые, ножевые, пятна, язвы, точки (питтинг). Может вызывать она коррозионное растрескивание под напряжением и водородное охрупчивание металла. Длинный, но, к сожалению, еще не полный список.

Один из опаснейших видов коррозионного разрушения — это растрескивание. Тысячные доли процента металла поражены коррозией, а разрушается весь технологический аппарат. По данным одной из американских химических фирм, коррозионное растрескивание по наносимому им ущербу соперничает со сплошной корро-

Питтинговая «язва» под микроскопом



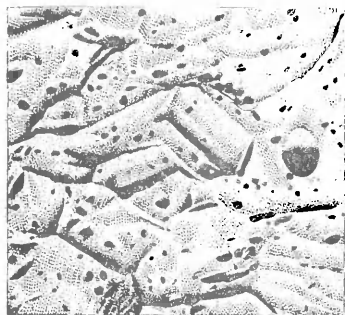
зией. А каждый из этих видов повреждения, вызываемых неустойчивостью металлов к действию окружающей среды, дает около 40 % всех разрушений от коррозии.

Парадоксально, но факт: прогресс в создании современных конструкционных материалов вызывает порой обострение коррозионных проблем. Чем более прочную сталь начинают применять в промышленности, тем более частыми становятся случаи коррозионного растрескивания.

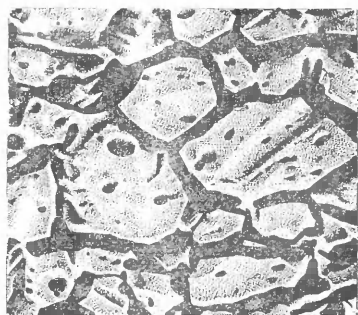
Дело в том, что высокопрочные стали и сплавы характеризуются большими внутренними напряжениями, а напряженные места, обладающие повышенным запасом внутренней энергии, гораздо интенсивнее разрушаются в ходе коррозионного процесса.

Процессу разрушения способствуют также внешние воздействия, особенно растяжение. Но именно для работы при таких условиях и создаются прочные стали! А ведь часто вместе с механическими нагрузками детали из прочной стали подвергаются и усиленному «химическому давлению». Очень многие среды, используемые в современной промышленности, весьма агрессивны. Особое коварство коррозионного растрескивания заключается в том, что опасная ситуация для всего изделия в целом возникает при совершенно ничтожном его поражении коррозией. Потерянные доли процента не распределены равномерно по всей массе изделия, а сконцентрированы в какой-то одной точке или по линии и экви-

Микрофотография образца металла в исходном состоянии (а) и после поражения межкристаллитной коррозией (б)



а



б

валентны булавочному уколу для воздушного шарика — в этом случае ведь тоже 99,999...% поверхности в момент прокола еще остаются целыми!

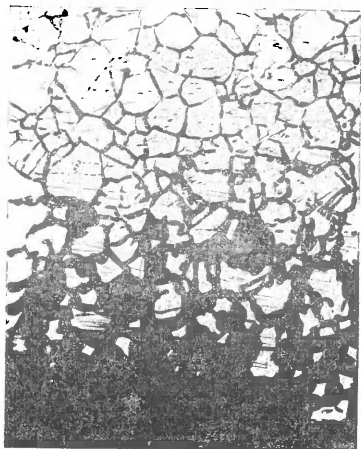
Поверхность металла, корродирующего пятнами, похожа на кожу леопарда. Иногда, разрастаясь, пятна сливаются друг с другом, и коррозия становится сплошной. Иногда они превращаются в язвы, «прогрызающие» металл на значительную глубину. Существует разновидность язвенного поражения, при котором внешний размер «язвы» невелик — иногда доли миллиметра, а глубина весьма значительна. Это — питтинг. Внешне он очень похож на работу личинки жука-древоточца, но это лишь внешняя аналогия. О химических процессах, вызывающих такие разрушения, мы будем говорить подробнее.

Щелевая коррозия протекает в узких щелях, там, где образуются застойные зоны и накапливается коррозионный агент.

Название подповерхностной коррозии говорит само за себя. На поверхности видна только маленькая дырочка, а под ней — большая пустота. Похоже на горение торфяников: сверху еще все как было — кусты, деревья, а под ними — пусто, и достаточно чуть тронуть почву — она проваливается, обнажая внутреннюю язву.

Межкристаллитная коррозия подобна растворению кусочка восточной сладости — козинаки в стакане с чаем. Ореховые зернышки, как и металлические кристаллики, остаются неизменными, а вот связка избирательно разрушается, и весь монолит теряет прочность. Есть интересный признак, по которому можно определить, подвергся ли металл межкристаллитной коррозии или нет. К сожалению, когда он обнаружен, уже поздно предпринимать какие-либо меры, кроме

Так выглядит процесс избирательной коррозии



срочной замены пораженной детали. Этот признак — превращение обычной стали в... «деревянную» или «картонную». Как ни странно звучат эти термины, практики ими пользуются и легко понимают друг друга. Потому что, постучав по пораженному изделию чем-нибудь металлическим или уронив его на пол, если оно мало, мы вместо характерного металлического звона услышим какой-то «деревянный» или «картонный» стук. А если удар достаточно силен, то «деревянная сталь» может и просто рассыпаться на куски.

Своеобразна избирательная коррозия латуни. Из этого золотистого сплава меди и цинка цинк как более активный металл может раствориться первым. Так, что остается рыхлая и потому хрупкая губчатая масса меди. У этой коррозии есть даже собственное имя: обесцинкование.

Результатом избирательной коррозии является и ножевое поражение сварных или паяных соединений — они, как ножом, разрезаются вдоль термически напряженной границы основного и наплавленного металла.

Водородное охрупчивание чаще всего возникает при травлении металлов в кислотах. Вызвано это тем, что часть водорода, выделяющегося при травлении, не удаляется в виде газа, а проникает внутрь металла, создавая там большие внутренние напряжения. Найдя же в металле какие-нибудь микроскопические полости или дефекты, водород может создать в них такое давление, что это приведет к их расширению и возникновению трещин.

Многообразие проявлений коррозии мешает разработать единую методику измерений, подходящую для анализа ее влияния на состояние металла. Пожалуй, только для сплошной коррозии удалось предложить достаточно строгую меру, позволяющую сравнивать коррозионные процессы, протекающие в различных условиях и на различных образцах. Эта мера — скорость коррозии, измеренная как убыль массы металла с единицы площади в единицу времени. Она прямо связана с другой оценкой — глубиной прокорродировавшего в единицу времени слоя металла. Эта оценка является одной из самых распространенных в практике коррозионных измерений. Чаще всего за единицу глубины слоя принимают миллиметр, а за единицу времени — год. Скорость коррозии измеряют в мм/год. В соответствии со значе-

нием этого параметра в нашей стране установлены еще два показателя: группа и балл коррозионной стойкости, которые определяются в соответствии со следующей таблицей.

Десятибалльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	0,001—0,005	2
	0,005—0,01	3
	0,01—0,05	4
Стойкие	0,05—0,1	5
	0,1—0,5	6
Пониженно стойкие	0,5—1,0	7
	1,0—5,0	8
Малостойкие	5,0—10,0	9
	Свыше 10,00	10
Нестойкие		

Здесь следует отметить, что главным показателем, конечно, является скорость коррозии, которая и дает объективную информацию об интенсивности коррозионного процесса. А группа стойкости и балл — показатели вторичные и более субъективные. Действительно, при скорости коррозии 0,01 мм/год железо еще может считаться «весьма стойким», но по отношению к серебру или платине, корродирующим с той же скоростью, неосторожное применение этого термина может обойтись весьма дорого.

Вообще следует помнить, что коррозионная стойкость не является физическим свойством самого металла. В зависимости от условий, при которых коррозионная среда действует на металл, а также в зависимости от самой коррозионной среды стойкость может меняться, и весьма значительно. Ну, скажем, алюминий практически не подвержен действию дистиллированной воды, но проявляет пониженную стойкость в разбавленных кислотах, хотя в концентрированной серной кислоте он достаточно стоек. А сталь, например, нестойка в растворах слабой серной кислоты, зато хорошо сопротивляется действию олеума (раствора серного ангидрида в серной кислоте). Золото прекрасно выдерживает воздействие любых кислот, но только по отдельности. Смесь

азотной и соляной, называемая царской водкой, разъедает и золото.

Так что балл коррозионной стойкости — это оценка по поведению, данная металлу в совершенно конкретных условиях. Бывает, что одни и те же металлы, помещенные в разные условия, из стойких превращаются в нестойкие (что, разумеется, снижает их «балл за поведение») или резко повышают сопротивляемость коррозии, получая за это новый, более почетный балл.

Как практически оценить коррозионную стойкость? Нужно взять деталь из определенного металла, поместить в определенную среду на определенное время. Иногда это делают в лаборатории, и тогда испытания называют лабораторными. Иногда проверку осуществляют в естественной рабочей среде. В этом случае испытания называют натурными. Однако порой самой сложной частью испытания оказывается оценка полученных результатов — трудно бывает определить, выстояла деталь или нет.

Вот, например, межкристаллитная коррозия. Бывают случаи, когда поражение ею даже небольшого участка приводит к негодности изделия. К таким особенно «чувствительным» деталям относятся некоторые клапаны, точнее, их поверхности. Даже маленькая коррозионная трещина для него опасна. Для ее обнаружения приходится применять ультразвукодефектоскопию, рентгенодефектоскопию, гамма-дефектоскопию, люминесцентоскопию и другие не менее сложные методы.

Но прежде чем будет пущена в ход эта сложная техника, объект все-таки должен быть подвергнут действию коррозионной среды. И мокнут образцы в дождевой и морской воде или ржавеют в задымленных городах и на крупных животноводческих комплексах, а порой обдуваются солеными ветрами среди морей.

Научно-исследовательское судно «Изумруд», отправляясь в седьмой раз в 170-суточное плавание в тропики, должно было подвергнуться воздействию высокой температуры и влажности, интенсивной солнечной радиации, соленым брызгам и прочим тропическим «прелестям». Начальник экспедиции Л. Н. Тепеницкий и ученый секретарь Л. Новицкий так сформулировали задачи стоящие перед экспедицией: «Исследования в области повышения коррозионной стойкости судостроительных материалов и изделий и эффективности средств защиты

от коррозии и обрастания, изучение вопросов повышения надежности судовых трубопроводов горячей и холодной воды, а также исследование изменения свойств новых синтетических материалов». И со своей задачей ученые и моряки справились — было испытано 250 изделий и свыше 8000 образцов покрытий и материалов. В результате получен колоссальный экспериментальный материал, обработка которого помогает выбрать наилучший коррозионно-стойкий материал для нелегких морских условий. А применение материалов, стойких к ветрам, насыщенным солеными брызгами, не только сэкономит значительные средства в борьбе с последствиями коррозии, но и улучшит условия труда матросов. Другая экспедиция — лунная — имела своим заданием среди многих других проведение демонтажа деталей станции «Сервейор», уже много месяцев пролежавшей на поверхности нашего спутника и подвергшейся воздействию лунных факторов в их естественном виде. Кстати, это воздействие резко отлично от земного и имеет неожиданные последствия, в частности весьма полезные в борьбе с коррозией.

Богат арсенал материалов, используемых в борьбе с коррозией. Но чем шире они используются, тем длиннее и список коррозионных болезней.

Кстати, болезни у металлов бывают не только коррозионные. Например, оловянная чума. Блестящие предметы из металлического олова вдруг рассыпаются в серый порошок. Раньше, когда из чистого олова производили много предметов первой необходимости, оловянная чума приносила немало хлопот. Так, из-за поражения ею оловянных пуговиц сильно пострадала отступающая из России наполеоновская армия, та же причина привела в негодность обмундирование русской армии в балканском походе во время освободительной войны с Турцией в 1878 г. От последствий оловянной чумы страдали интенданты, на складах которых вместо злополучных пуговиц оказывался какой-то порошок, который ни одна комиссия не желала принимать в качестве доказательства невиновности должностных лиц в хищениях. В Сибири зимой рассыпались миски и ложки, сделанные из олова. Примеры можно умножить. Суть же явления очень проста: при пониженной температуре олово меняет свою кристаллическую структуру, причем устойчивой оказывается та его форма, которая

существует в виде серого порошка. Несмотря на подверженность металла такой страшной болезни, во Франции до сих пор продолжают изготавливать предметы роскоши, в том числе и посуду, из чистого олова. Правда, риск при этом минимален: предметы роскоши не хранят на морозе (который и вообще во Франции редок), а быстрое разрушение олова начинается лишь при «сибирских холодах».

Болезни металлов для человека не заразны, но могут принести гибель и ему. Роберт Скотт, открывший Южный полюс, возвращался с победой. Однако известно, какие морозы стоят в Антарктиде. Сам Скотт и его спутники были готовы к ним и выдерживали их с честью. Но вот оловянный припой, которым были пропаяны баки с горючим, оказался гораздо слабее мужественных людей. В результате оловянной чумы горючее, вытекшее из баков, испортило запасы провизии и экспедиция погибла. Теперь припою делают «прививку» — вводят в его состав либо висмут, либо сурьму, либо свинец. Это гарантирует от опасного «заболевания» даже при самых низких температурах.

Описанные выше виды коррозии отличаются друг от друга либо характером разрушения металла (коррозионное растрескивание, пitting, подповерхностная и межкристаллитная коррозия), либо условиями протекания (щелевая коррозия, коррозия под напряжением).



Существует и классификация по типу среды, в которой протекает коррозия. Различают, например, атмосферную, газовую, подземную и морскую коррозию. Разумеется, и этот список, подобно предыдущему, далеко не полон, ибо современная техника использует материалы в самых разнообразных средах. Скажем, широкое развитие космических исследований потребовало изучить коррозию материалов под воздействием факторов космического полета. Ведь ремонт космического аппарата в космосе — дело чрезвычайно сложное и дорогое. Поэтому исследования в области космического материаловедения и выяснение причин разрушения материалов в ходе космического полета уже ведутся широким фронтом. В частности, на внешней поверхности пилотируемой космической станции «Салют-6» были установлены образцы материалов, длительное время подвергавшиеся воздействию открытого космоса, и космонавты при выходах из станции демонтировали их и направляли на исследование в земные лаборатории.

А на станции «Салют-7», по сообщению ТАСС, космонавтами В. Ляховым и А. Александровым «с использованием прибора «Электротопограф» непосредственно на борту проводились исследования состояния конструкционных материалов после воздействия открытого космоса».

Существует, наконец, еще одно деление коррозионных процессов. По механизму протекания коррозионные процессы делятся на «химические» и «электрохимические». В первом случае процесс коррозии вызван химической реакцией в среде — неэлектролите, а во втором случае в ходе коррозионного разрушения идут электрохимические процессы, т. е. протекает ток, а потому и коррозионная среда должна быть электропроводной. В практике чаще всего приходится сталкиваться именно с электрохимической коррозией.

За кристаллической решеткой

Чтобы получить элементарное представление о механизме электрохимической коррозии, нужно вспомнить, как устроен металл.

При нормальных условиях практически все металлы (за исключением ртути) представляют собой твердые

кристаллические вещества. В узлах кристаллической решетки находятся атомы металла. Правда, жизнь в коллективе весьма заметно сказывается на их состоянии. Они настолько легко и непринужденно делятся друг с другом своими электронами, что перестают различать свои и чужие. В результате электроны могут перемещаться по всей кристаллической решетке, образуя некое подобие весьма подвижного «газа».

Когда-то неперменной составной частью этой модели считались положительно заряженные металлические атомы — ионы, сохраняющие свое положение в узлах кристаллической решетки и как бы «склеиваемые» во едино отрицательным «электронным газом». На самом деле, перемещаясь в решетке от атома к атому, электроны никогда не уходят от их ядер на расстояние большее, чем то, которое характерно для валентного электрона в свободном металлическом атоме. Поэтому считать атомы в металлической решетке ионизованными можно лишь весьма условно.

В некоторых ограниченных целях эта условность допустима, и мы ее тоже используем. Особенно подчеркнем электрический характер сил, удерживающих ионы на предписанных им местах. Всякий ион, находящийся в глубине кристаллической решетки, подвергается из воздействию со всех сторон в одинаковой мере. На поверхности же притягивающая сила действует только изнутри — со стороны металла. Теперь вспомним, что силы, удерживающие молекулы жидкости от «свободного парения», свойственного газам, также имеют электрическую природу и также направлены внутрь жидкости. И хотя по механизму своего действия они очень разные образы, природа таких сил едина. Это видно из того, что советским ученым, И. Ф. Черепкову и Н. И. Черепкову, удалось найти общее уравнение, описывающее равновесие пар — жидкость для любых веществ с точностью до долей процента!

Что же произойдет, если положить металлическую пластинку в чистую жидкость? Если в качестве металла не был взят натрий, а в качестве жидкости — вода, то скорее всего, никаких видимых изменений наблюдаться не будет. Однако на микроуровне, определяющем судьбу молекул, изменения произойдут. И очень важные. На поверхностные металлические «ионы» будут теперь действовать не только силы взаимодействия с остальной

массой металла, но и силы притяжения со стороны жидкости.

Если бы поверхность металла была идеально однородной, то такая «тяга в жидкость» в большинстве случаев не представляла бы особенной опасности для кристаллической решетки. Но в реальной жизни не существует идеально однородных поверхностей. В зависимости от состава исходной руды, способов ее переработки, последующей обработки самого металла и многих других факторов реальная поверхность металла очень неоднородна. Дефекты кристаллической решетки, атомы примесей, поликристаллическая структура большинства металлов, приводящая к особому состоянию атомов на границах зерен,— все это и многое другое приводит к тому, что разница между силами, действующими на ионы со стороны кристаллической решетки и со стороны жидкости, в разных точках металлической поверхности различна. Эту неоднородность можно в известных пределах представить себе как неэквипотенциальность, т. е. считать, что электрический потенциал между поверхностью металла и жидкостью в различных точках неодинаков. В этом случае поверхность как бы разделяется на множество микроэлектродов, имеющих различные потенциалы, или, если принять средний уровень потенциала за нуль, на множество анодов и катодов. В классической теории, развивавшей идеи Делярива, такое разделение считалось обязательным условием электрохимической коррозии.

Будем пока и мы считать поверхность состоящей из кусочков с различными потенциалами — из анодов и катодов. Во избежание недоразумений поясним, что в электрохимии анодом принято называть электрод, на котором идут процессы окисления. В частности, при коррозии на аноде металл растворяется и уходит в раствор в виде положительных ионов, оставляющих после себя электроны, имеющие отрицательный заряд. Можно сказать, что анодом является тот электрод, который передает электроны во внешнюю цепь. Впрочем, это справедливо и в электронике. Вспомните, например, работу лампового диода. Само слово «анод», введенное в науку М. Фарадеем, буквально означает «движение вверх» (или по-гречески — вверх, *à hados* — путь, движение). На катоде соответственно протекают процессы восста-

новительные, т. е. процессы, в которых электроны «поглощаются».

Грубой моделью реальной металлической поверхности, находящейся в контакте с электролитом, может послужить плоский деревянный ящик с элементами «Марс» или «Сириус», плотно прижатыми друг к другу в вертикальном положении, но так, что головки-плюсы и донышки-минусы элементов хаотически перепутаны. Имеет ли какое-либо практическое значение (кроме эстетического) порядок упаковки элементов? Да! И очень большое. Продолжая нашу аналогию, представим себе, что с целью предотвращения вредного воздействия атмосферы и придания лучшего товарного вида эти ящики накрывают блестящей металлической фольгой, забыв положить слой изолирующей бумаги.

В правильно уложенном ящике элементы почти не пострадали бы от такой забывчивости. А в нашем «реальном» ящике? Металлическая фольга — хороший проводник, и она замкнет множество элементов друг на друга. Элементы начнут работать «вхолостую», и вместо повышения срока сохранности буквально через несколько часов все содержимое такого ящика можно выбросить на свалку.

В случае реального металла роль «фольги» играет электролит, являющийся хорошим проводником. Процессы же разряда элементов в модельном ящике и микроэлементов на поверхности металла аналогичны, ибо и в том и в другом случае они обусловлены протеканием тока в результате электрохимических реакций. При электрохимической коррозии анодные участки поверхности металла растворяются, в результате чего металл превращается в положительные ионы, а на катодных участках идет восстановление ионов из раствора — чаще всего водородных.

Иными словами, на поверхности в целом идут два процесса. Один из них — это путешествие ионов металла «туда» — во внешнюю среду, а второй — путешествие уже других ионов «оттуда», из внешней среды к металлу.

Разумеется, не все свойства, присущие коррозии, может воспроизвести наша «ящичная» модель. И наоборот, не все свойства модели присущи реальному процессу. Примером противоречия из первой группы является тот факт, что аноды и катоды в реальном процессе кор

розии могут «блуждать» по поверхности металла. Действительно, если какой-либо микровыступ выступал в роли анода, то в ходе процесса коррозии он растворяется и на его месте может образоваться впадинка, при этом потенциал данного участка поверхности станет чуть более положительным, тогда как у соседних участков он станет немного отрицательнее. Произойдет изменение поведения участков в ходе процесса: ранее растворявшиеся станут стабильными, а ранее стабильные начнут разрушаться.

Если бы мы смогли увеличить изображение примерно в миллион раз, нам удалось бы наблюдать примерно такую картину. Участок поверхности представляет собой часть кристаллита — маленького кристаллика неправильной формы, образовавшегося при затвердевании расплавленного металла, который вместе с множеством себе подобных и составляет металлическое тело. Различие в терминах — кристалл и кристаллит — отражает особенности кристаллизации металлов. Поскольку при охлаждении расплава возникает множество центров кристаллизации, растущие кристаллы расталкивают друг друга, давят на других и сами подвергаются давлению, причем такому, что вместо строгой граненой формы каждый из них приобретает вид причудливой картофелины. Их уже как-то неловко называть кристаллами. Это кристаллиты. И чем активнее идет процесс кристаллизации, тем более мелкими и неправильными получаются кристаллиты.

Первоначальный объем, в котором происходит рост отдельного кристалла, может быть и немалых размеров, однако давление растущих по соседству кристаллов столь велико, что всякие попытки обрести правильную форму обречены на неудачу.

При том же увеличении в миллион раз попробуем рассмотреть поверхность кристаллита подробнее. На ней видны недостроенные атомные слои. Больше того, в результате активного воздействия соседей, на поверхности кристаллита практически вообще нет законченных, совершенных кристаллических структур. Обломки граней, множество ребер, отдельных атомов...

«Боже мой! Но где же порядок! Где хваленая дисциплина?» Это восклицание Д. Хармса невольно приходит на ум при таком рассмотрении. А «недисциплинированность» атомов приводит здесь к печальным последст-

виям. Дело в том, что любой крайний атом в недостроенном слое слабее других связан с кристаллитом — у него меньше соседей, чем у остальных атомов. При воздействии коррозионного агента он первым и покидает поверхность. Теперь его сосед оказывается в положении «крайнего». И он тоже уходит в раствор. Поскольку атомы расположены рядами (кристаллит, не имея внешней огранки, внутри сохраняет кристаллическую структуру!), процесс растворения будет походить на бег электронного луча по трубке телевизионного кинескопа: атомные ряды последовательно будут растворяться. Положение анода (отрывающегося от поверхности атома) — это как бы кончик невидимого луча, последовательно «обегающего» все атомы недостроенной грани кристаллита. Причем чем больше таких недостроенных граней, тем больше «экранов», по которым бежит «коррозионный луч», и тем быстрее протекает коррозия. А вот в случае идеального монокристалла процесс коррозии будет затруднен, ибо в нем, кроме его вершин, нет «слабых звеньев», потянув за которые, можно было бы его разрушить.

Итак, первое противоречие «ящичной» модели и реального процесса сводится к тому, что модель статична, аноды и катоды у нее фиксированы, а реальный процесс динамичен. Но это не столь уж важно. Можно считать, что «ящик» — аналог моментальной фотографии определенного участка реально меняющейся поверхности металла.

Еще одно противоречие мы, пожалуй, заметили бы, если бы попытались измерить неоднократно упомянутую нами разность потенциалов между разными точками поверхности металла, растворяющегося, например, в растворе сильной кислоты. Как бы мы ни старались, никакой существенной разности мы не нашли бы...

Впрочем, это противоречие скорее кажущееся, основанное на недоразумении. Ведь и на контактах любого гальванического элемента бесполезно искать напряжение, если мы замкнем их накоротко толстым проводом. Да и в нашей «ящичной» модели после того, как фольга перемкнет все головки и донышки, их потенциалы перестанут отличаться друг от друга, как и потенциалы в разных точках самой фольги (если, конечно, ее электропроводность достаточно велика).

Чем мельче аноды и катоды на реальной поверхности металла, чем ближе они расположены друг к другу, чем больше электропроводность среды, тем ничтожнее возможные колебания потенциала от одной точки к другой. Реальную поверхность в таких условиях можно считать эквипотенциальной, т. е. имеющей один и тот же потенциал во всех ее точках, хотя процессы, идущие в них в каждый данный момент, могут быть и различны.

Эта эквипотенциальность корродирующей поверхности и составляет суть одного из основных постулатов современной теории электрохимической коррозии.

«Коррозионный дом» Эванса

Рассмотренная нами «ящичная» модель электрохимической коррозии является только приближением к реальному процессу. В самом деле, хотя она и объясняет многие из известных опытных фактов — влияние состояния поверхности металла на его коррозионную стойкость, роль электропроводной среды в процессах коррозии и некоторые другие,— в то же время в том виде, в котором мы с ней познакомились, модель не может ответить на важные практические вопросы. Например, алюминий в разбавленной азотной кислоте, а железо в концентрированной серной, не говоря уже о платине почти в любой среде, практически не корродируют. Почему? Как быстро корродирует металл? Какие средства и в каком случае применить для уменьшения скорости коррозии имеющихся металлов? Как создавать новые материалы, стойкие к коррозии?

Чтобы суметь ответить на эти вопросы, нужно попробовать заняться постройкой «коррозионного дома», примерный проект которого предложен Эвансом.

Поскольку строим мы не совсем обычный дом, не удивительно, что некоторые его помещения не вполне типичны. Так, например, в нем есть «спортивный зал» с бегущей дорожкой. Этот любопытный спортивный снаряд, используемый и при тренировках спортсменов и при подготовке космонавтов, работает, реализуя интересный парадокс: и человек, и дорожка движутся, расходуя энергию, а взаимное их перемещение близко к нулю. Аналогично протекают анодные и катодные процессы коррозии. Практическая эквипотенциальная поверхность

чистого металла является одновременно и анодом и катодом. И анодный и катодный токи могут быть весьма значительными (спортсмен и дорожка тратят значительную энергию на свою работу), но результирующий ток, равный их сумме, тождественно равен нулю (взаимного перемещения нет). Все эти свойства поверхности и особенности механизма коррозии описывает уравнение скорости процесса коррозии, называемое уравнением Тафеля—Фольмера. Вот оно в несколько упрощенном виде:

$$I = SKe^{\alpha\Delta\varphi},$$

где I — скорость коррозии. Строго говоря, I — это сила тока, пропорциональная скорости коррозии. Но для понимания сути это различие не столь важно: S — это геометрическая поверхность образца, скажем, в метрах квадратных; $\Delta\varphi$ — сдвиг потенциала по сравнению с равновесным, в вольтах. Константа α , имеющая размерность, обратную размерности потенциала, в данном случае не будет нас интересовать. Во всяком случае благодаря ей мы не входим в противоречие с теорией размерностей. Очень важна константа скорости K , характеризующая каждый конкретный случай коррозии. Это индивидуальная характеристика данного коррозионного процесса. Число $e=2,72...$ В нем многие сразу узнают основание натуральных логарифмов.

Чем же интересно уравнение Тафеля—Фольмера? Во-первых, оно показывает, что величина I не равняется нулю почти никогда, и в каждом конкретном случае нужно добиваться практически приемлемого уровня коррозионных потерь. Чем дольше должен быть срок службы объекта, тем, естественно, более стойкий выбирают материал. Например, известные памятники покорителям космоса и Юрию Гагарину в Москве изготовлены из титановых сплавов. Воздействует ли на титан городская атмосфера? Конечно! Но скорость этого воздействия так мала, что нынешнее и будущие поколения москвичей и гостей столицы будут любоваться этими замечательными сооружениями. Хотя, как говорит нам уравнение Тафеля—Фольмера, рано или поздно, но с коррозионными проблемами придется встретиться и здесь.

Во-вторых, из уравнения видно, насколько чувствительна коррозия к потенциалу поверхности, потому что вид этой зависимости — экспонента. А всякая величина

меняющаяся по экспоненте, растет или падает очень быстро.

После первой мировой войны одна американская фирма взялась спроектировать и построить роскошную прогулочную яхту под названием «Зов моря». Средства было отпущено вполне достаточно — полмиллиона долларов, и проектировщики особое внимание уделили внешней отделке. Яхта должна была не только поражать глаз своим совершенством, но и радовать душу владельца красотой и блеском. Было решено в декоративных целях корпус сделать из листов монель-металла*, а заклепки из стали. Сочетание эффектное, но не вполне хорошее с точки зрения коррозионной стойкости самого судна. Оба металла образуют гальваническую пару, и один из них — сталь — должен усиленно корродировать. Однако насколько быстро будет протекать этот процесс? Решили проверить экспериментально. Взяли кусочек монель-металла, просверлили в нем отверстие, вставили заклепку и поместили в морскую воду, т. е. в условия, казалось бы, близкие к естественным. Испытания прошли успешно: коррозия хотя и наблюдалась, но небольшая, выбранные материалы признали вполне приемлемыми. Поэтому было решено утвердить предложенный вариант корпуса яхты и приступить к постройке. Когда яхта была готова, она вышла в открытое море в свой испытательный рейс, а по возвращении была продана на металлический лом, ибо листы обшивки буквально отваливались от корпуса судна.

В чем же было дело? Почему столь быстро разрушились стальные заклепки? Судостроители не учли, что на реальной яхте отношение площади листов корпуса к суммарной площади головок заклепок было во много раз больше, чем у модельного образца, испытанного в лаборатории. А поскольку плотности тока на аноде и катоде при одинаковой силе тока обратно пропорциональны их площадям, скорость анодного процесса — ржавления заклепок — в реальном плавании оказалась катастрофически большой. Печальная судьба роскошной

* Монель-металл (по имени американского промышленника А. Монеля, умершего в 1921 г.) — сплав Ni (основа) с Cu (27—29 %), Fe (2—3 %) и Mn (1,2—1,8 %) — обладает высокой коррозионной стойкостью, прочностью и пластичностью.

яхты послужила хорошим уроком инженерам-проектировщикам.

Но вернемся на нашу «стройку». Одной из важнейших частей любого дома является лестница. И в теории электрохимической коррозии она тоже есть. Это так называемый ряд напряжения металлов. В результате взаимодействия поверхности металла с раствором электролита на границе раздела фаз появляется скачок потенциала. Этот скачок зависит от условий контакта, от природы металла и от природы электролита. И все существующие пары металл — электролит могут быть выстроены по ранжиру в соответствии с потенциалом на границе их раздела. Такие пары называются электрохимическими электродами. И чем левее будет стоять в таком ряду электрод, тем больше опасность разрушения входящего в него металла при соединении этого электрода с любым другим, стоящим на более высокой ступеньке потенциальной «лестницы». Каждый электрод занимает свою ступеньку. Картинка получается очень простой и наглядной. И главное, очень практичной. Взглянул на места, занимаемые двумя электродами в гальванической паре,— и сразу видишь, какой металл должен корродировать сильнее.

Теперь надо измерить интересующий нас потенциал. Измерить — значит сравнить с образцом, а у всякого образцового электрода тоже есть свой скачок потенциала, который также необходимо предварительно измерить. Получается своеобразный вариант известной сказки про белого бычка. Так неужели столь красивая идея — составить ряд электродов, в которые входят интересующие нас металлы по степени возрастания их потенциалов,— неосуществима на практике? К счастью, из столь затруднительного положения есть выход — и довольно простой. Вместо того чтобы измерять абсолютное значение потенциала, измеряют разность потенциалов между данным электродом и одним из электродов, потенциал которого принят за нуль. В качестве такой исходной точки в ряду электродных потенциалов согласились принять водородный электрод. Выбор этого электрода не случаен. Известно, что разряд водородных ионов сопровождается очень многие коррозионные явления, протекающие по электрохимическому механизму. Все электроды, потенциал которых меньше нуля, вытесняют водород из водных растворов электролитов. Во-

дородный электрод является в такой паре катодом. Все же другие, у которых потенциал больше нуля, водорода из растворов не вытесняют. Поскольку наибольшее количество ионов водорода находится в растворах кислот, очевидно, что первая группа электродов в кислой среде должна активно разрушаться, а вторая к действию кислот относительно устойчива.

Как же устроен электрод, у которого в качестве металла выступает газообразный водород? Это сосуд, в котором находится кислота и погруженная в нее платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью (т. е. слоем очень мелкодисперсной платины). Через раствор пропускают газообразный водород. Слой черни, насыщенный водородом, и входит в контакт с жидкостью — кислотой, всегда содержащей водородные ионы.

Итак, берем металл, погружаем в раствор его собственной соли определенной концентрации (для тех, кто знаком с химией, уточним — одномолярный раствор), соединяем его с водородным электродом, измеряем напряжение и получаем значение так называемого стандартного электродного потенциала выбранного нами металла. Данные, полученные в результате таких измерений, приведены в таблице.

Каждый «вышестоящий» в этой таблице металл вытесняет из растворов солей нижестоящий. Глядя в нее, легко объяснить известный опыт по «облагораживанию» медных монет путем их погружения в раствор солей ртути. Монеты при этом начинают блестеть, как серебряные. Медь, растворяясь, корродируя, вытесняет из раствора ртуть, та садится на оставшейся меди, получая у нее нужные для этого электроны. Правда, это и невыгодно и небезопасно. Наричательная стоимость монет не меняется, а вот опасность, грозящая владельцу таких «сувениров», весьма велика — долгий контакт с металлической ртутью (а именно она и придает монете ее блеск) приводит к отравлению организма.

Но вернемся к «лестнице» и рассмотрим еще один опыт. В стакан с раствором обыкновенной стиральной соды помещаем алюминий и магний. И видим, что корродирует сильнее алюминий, а ведь по «лестнице», т. е. по таблице, он ниже. В чем же дело? Во-первых, в таком растворе довольно хорошо растворяется гидроокись алюминия и почти не растворяется гидроокись магния. Во-вторых, в нем нет еще ни ионов магния, ни ионов

**Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов
в водных растворах при 25 °С**

Металл	Потенциал, В
Литий (1)	—3,05
Калий (1)	—2,93
Магний (2)	—2,37
Уран * (3)	—1,80
Алюминий (3)	—1,66
Титан (2)	—1,63
Цинк (2)	—0,76
Хром (3)	—0,74
Железо (2)	—0,44
Никель (2)	—0,25
Олово (2)	—0,14
Свинец (2)	—0,13
Железо (3)	—0,04
Водород (1)	0,00
Медь (2)	+0,34
Ртуть (2)	+0,85
Серебро (1)	+0,90
Платина (2)	+1,20
Золото (1)	+1,68

П р и м е ч а н и е. В скобках указаны заряды ионов, образующихся при коррозии металлов.

* При составлении этой таблицы авторы долго колебались, включать ли в нее такой экзотический конструкционный материал, как уран. Некоторые специалисты решительно советовали выбросить его как совершенно неинтересный с точки зрения коррозиониста-практика. «Даже если из урана и делают что-то, — говорили нам, — неужели вы думаете, что этим изделиям позволяют ржаветь?» Тем не менее дотошные авторы выяснили (с помощью М. А. Филянд и Е. И. Семеновой, написавших справочник «Свойства редких элементов»), что уран действительно используют как материал при изготовлении тепловыделяющих элементов атомных реакторов и обрабатывают его при этом не лазерной резкой, а самыми обычными литьем и ковкой, токарной обработкой и фрезерованием. И при этом технологи жалуются, что он «... обладает рядом эксплуатационных недостатков, к числу которых относятся небольшая прочность, низкая коррозионная стойкость...» Так что уран — не ~~экзотика~~, а предмет труда и занимает место в таблице по праву.

алюминия, значит, ни тот, ни другой и не должны иметь своих стандартных потенциалов, да и не достичь им никогда этих потенциалов — они слишком отрицательны. А это значит, что еще задолго до их достижения на любом металле в любом водном растворе начнет разражаться водород. Отбирая у металлов электроны, этот катодный процесс и не дает им приобрести особенно отрицательный потенциал.

Вот тебе и «лестница»!

Меняется состав среды — и нужно снова искать значение потенциала. В ряду ступенек «лестницы» должна

появиться новая «жердочка». К сожалению, ряд таких вариаций бесконечен, как бесконечно сочетание различных условий, при которых происходит контакт металлических материалов, а универсальное расчетное уравнение отсутствует.

Целью сказать, что влияние различных факторов на электродные потенциалы не изучено совершенно. Еще в 1888 г. 24-летний выпускник Вюрцбургского университета В. Нернст, открывший несколько позже третье начало термодинамики, опубликовал работу, в которой содержалось уравнение, описывающее зависимость потенциала электрода от концентрации электролита и температуры. Но... оно годится для металла только в растворе его собственных ионов и к тому же содержит константу, которую для каждой пары электрод—электролит необходимо определить эмпирически. За неимением лучшего мы до сих пор пользуемся уравнением Нернста. А для наиболее важных случаев, встретившихся на практике до сегодняшнего дня, электродные потенциалы определены. Вот, например, как выглядит таблица потенциалов некоторых металлов и сплавов в почве.

Потенциалы металлов и сплавов в почве

Материал	Потенциал, В	Материал	Потенциал, В
Магний	—1,20	Чугун	—0,08
Цинк	—0,70	Свинец	—0,05
Алюминий	—0,40	Латунь	+0,05
Сталь (некорродировавшая)	—0,25	Медь	+0,24
Сталь (корродировавшая)	—0,20	Чугун (подвергшийся графитизации)	+0,50

Что же практически полезного можно извлечь из этих цифр, которые, как и во всякой другой таблице, выстроились в колонки по ранжиру? Представим себе такую ситуацию.

Для обеспечения надежного приема телепередач в районном центре построен ретранслятор. Естественно, что высокая металлическая конструкция должна быть оборудована молниеотводом. Он же обеспечит защиту от попаданий молнии и в другие объекты районного

центра. Сам молниеотвод — это стальной стержень, вот заземляющий электрод, который должен иметь сопротивление не больше 10—20 Ом, может быть изготовлен из различных материалов: алюминия, меди и стали. И алюминий, и медь имеют большую электропроводность, чем сталь, поэтому, казалось бы, именно им должно быть отдано предпочтение при выборе материала для заземляющего электрода. Однако проанализируем варианты с точки зрения коррозионной стойкости всей конструкции молниеотвода. Если в качестве заземляющего электрода будет выбран алюминий (его потенциал — 0,40 В), то он образует гальваническую пару со сталью (—0,20 В), причем такую, что сам будет являться разрушающимся анодом. Электрическое сопротивление его в ходе коррозионного процесса будет возрастать, а эффективность работы молниеотвода — соответственно падать. Если же вместо алюминия взять медь (ее потенциал +0,24 В), то в гальванической паре со сталью она будет катодом и в земле будет подвергаться меньшим коррозионным повреждениям, однако при этом сам стальной молниеотвод в месте не изолированного соединения с медью начнет усиленно корродировать. Последствия аналогичны — снижение безопасности защищаемого объекта. Так что целесообразнее всего в данном случае использовать заземляющие электроды из той же стали, из которой изготовлен и сам молниеотвод. Нет гальванической пары — опасность коррозионного разрушения снижена во много раз.

Конечно, наша таблица не справочник, а иллюстрация. И как бы ни был велик такой список, он все равно не удовлетворит практиков. Приходится констатировать, что найти магический «общий метод расчета» потенциалов пока не удалось. Но хотя мы и не научились рассчитывать потенциалы, мы научились их измерять и четко знаем, зачем нам это нужно. Знание электродных потенциалов позволяет нам определить направление и в первом приближении оценить силу тока, который будет протекать в цепи при соединении двух электродов. А значит, по законам Фарадея можно рассчитать количество растворяющегося металла в единицу времени. Оговорка о приближенном характере расчета сделана потому, что инженерная ситуация часто довольно сложна, она складывается из многих факторов, которые почти невозможно полностью воспроизвести при проведении экспери-

ментов в лаборатории. Однако это уже детали, для нас сейчас несущественные. Первый закон Фарадея применительно к данному случаю можно сформулировать так: количество растворившегося в единицу времени металла пропорционально коррозионному току.

(Кстати, Фарадей, автор законов электролиза, давший всю основную терминологию электрохимии, сам был... открытием. Знаменитый химик Г. Дэви, начинавший свою научную карьеру учеником аптекаря, открыл металлы калий и натрий, внес вклад в кинетическую теорию теплоты, изучил зависимость электрического сопротивления проводников от их длины и сечения и оставил глубокие следы во многих других областях химии, физики и сельского хозяйства. Однако главным своим научным достижением он считал открытие таланта М. Фарадея, бывшего своего лаборанта, сына кузнеца.)

Что же касается коррозионного тока, то его прямые измерения с помощью миллиамперметра, включенного в цепь, показывают, что сила этого тока во времени обычно меняется. Иногда возрастает, а иногда и уменьшается, приближаясь к некоторому постоянному значению. Последнее, конечно, приятнее, ибо это означает, что интенсивность процесса коррозии при прочих равных условиях ниже, чем мы предполагали при первом расчете. Чем же вызвано это снижение тока? Сопротивление электролита и контакта металлов остается практически неизменным. Следовательно, что-то изменяется на самой границе металл — раствор. Давайте познакомимся с некоторыми из таких изменений.

«Молекулярная толкотня» — скорость коррозии

Сколько стоит начать пропускать через электрод электрический ток, и его потенциал изменяется. Это явление получило название поляризации. Для нас оно интересно тем, что благодаря ему скорость коррозии иногда уменьшается в сотни, а то и в тысячи раз. Искусственно создаваемое, оно — основа электрохимической защиты металлов от коррозии. В соответствии с тем, потенциал какого из электродов меняется, различают анодную и катодную поляризации. В чем же суть этого явления? Различают

две главные причины, приводящие к изменению потенциала электрода в ходе электрохимической реакции. Это концентрационная поляризация и перенапряжение.

Анодная концентрационная поляризация — это повышение потенциала анода, например, за счет того, что в приэлектродном пространстве из-за малой скорости диффузии накапливаются катионы (положительные ионы) растворяющегося металла. И чем выше становится их концентрация, тем сильнее ощущается «молекулярная толкотня», а под воздействием участвовавших тычков и толчков многие ионы возвращаются обратно на поверхность металла. В результате скорость растворения падает, а чтобы поддержать ее постоянной, потребовалось бы повышать потенциал.

Анодное перенапряжение — это повышение потенциала анода, вызванное тем, что уходящий в раствор ион должен сначала преодолеть энергетический барьер. Преодоление такого барьера вообще довольно типично для начала всякого движения. Рассмотрим такую обычную житейскую ситуацию. Однажды вечером вам вдруг предложили билеты в театр. Конечно, нужно бы пойти... придется надевать костюм и галстук, бриться, и вообще... Нет, пускай билет и есть, а лучше остаться дома. И вот если в этот момент не случится дополнительного толчка, поход в театр, как особого рода кинетический процесс, не состоится. Представим, что в этой ситуации Она взглянула на вас, и ваши ноги уже несут вас к стоянке такси — значит, поход в театр в данном случае является процессом с малой энергией активации или, что то же самое, с малым перенапряжением. Если же Ей придется полчаса уговаривать вас переменить рубашку — значит, энергия активации (перенапряжение в этом случае велика).

Катодная поляризация вызывается причинами, аналогичными анодной. Концентрационная катодная поляризация — это снижение потенциала катода чаще всего в связи с недостатком в приэлектродном пространстве того вещества, которое должно восстанавливаться. Если это катионы и если диффузия, за счет которой катионы попадают в приэлектродное пространство, — процесс менее эффективный, чем их разряд на электроде, то катионы просто не успевают в достаточных количествах подойти к катоду из глубины раствора. Тогда некоторы

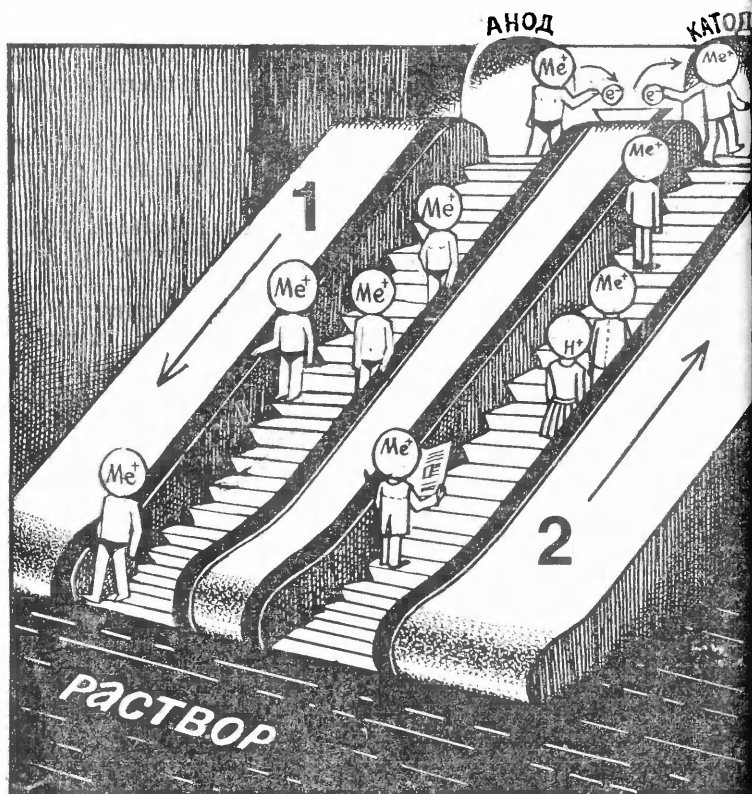
из уже разрядившихся катионов возвращаются обратно, туда, где их мало, унося с металла свой положительный заряд и тем уменьшая его положительный потенциал.

Катодное перенапряжение — это снижение потенциала катода за счет того, что энергетический барьер существует не только при «уходе из дома» (начале движения), но и при «возвращении домой». И если (вспомним нашу аналогию с культурным мероприятием) для своевременного возвращения домой с работы вам достаточно вспомнить Ее глаза, то энергия активации (перенапряжение) этого процесса очень мала, если же дополнительно необходимо, чтобы по телевизору демонстрировали очередное дело «Знатоков», а в почтовом ящике ожидал свежий номер любимого журнала, — энергия активации (перенапряжение) достаточно велика. Катионам, понятно, нет дела до приключений майора Шуррика, но снижение потенциала катода действует на них аналогично вышеописанным положительным эмоциям.

Таким образом, благодаря процессам поляризации электрохимическая коррозия имеет некоторую склонность к самозатуханию.

Но существует ряд явлений, препятствующих поляризации. Прежде чем перейти к рассмотрению этих явлений, с точки зрения защиты от коррозии чрезвычайно вредных, кратко остановимся на понятии лимитирующей стадии процессов. С первого взгляда кажется очевидным, что лимитирующая стадия — это самая медленная стадия процесса. В буквальном переводе «лимитирующая» означает «ограничивающая» — процесс не может идти со скоростью большей, чем скорость этой стадии. Но вот пример. В ведре, наполненном водой, пробили две дырки — большую и маленькую. Ясно, что через маленькую дырку утечка будет меньше, а через большую — больше. Общая же скорость истечения воды будет равна сумме скоростей истечения через оба отверстия. Медленная стадия есть, а общая скорость процесса превышает ее в несколько раз! Но парадокс этот в действительности кажущийся. Дело в том, что понятие лимитирующей стадии применимо только к процессам, протекающим последовательно, а наше истечение воды из дырявого ведра — это пример параллельного процесса.

А вот пример последовательного процесса — перемещение пассажиров с московской станции метро «Павелецкая-радиальная» на станцию «Павелецкая-кольцевая» с помощью эскалатора. Если пропускная способность эскалатора, скажем, четыре человека в секунду, то как бы много ни приносил голубой экспресс пассажиров на станцию «Павелецкая-радиальная», на станции «Павелецкая-кольцевая» они будут появляться не чаще, чем четыре счастливчика в секунду. А если на радиальной станет совсем невмоготу, то наверх пустят еще одну лестницу, и число счастливчиков удвоится, а количество оторванных пуговиц несколько уменьшится. Этот пример показывает, что для увеличения скорости последовательных процессов нужно найти «узкое место», самую медленную стадию, и интенсифицировать ее.



Теперь вернемся к электрохимической коррозии. Этот процесс протекает через ряд последовательных стадий: анодное растворение металла, приводящее к появлению избытка электронов на аноде, перемещение этих электронов к катоду, где они восстанавливают катионы, приходящие из раствора электролита, и пополнение убыли катионов за счет анодных процессов.

Как видно из рисунка, все «узловые точки» — анод, катод и раствор электролита — связаны друг с другом не более чем одной стрелкой. Это означает, что в данном процессе нет параллельных путей, и он относится к последовательным. Каждая из стрелочек на этом рисунке показывает перемещение заряженных частиц и аналогична эскалатору, рассмотренному в примере с пересадкой пассажиров в Московском метрополитене.

В некоторых случаях можно довольно точно указать на поверхности металла те места, которые являются катодом и анодом, т. е. найти «эскалаторы» 1 и 2. В этом случае мы будем точно знать, где «плюс», а где «минус» и, следовательно, будет работать «ящичная» модель. Такая ситуация возникает в присутствии некоторых неметаллических включений (сульфиды, окислы и т. д.) как рождающихся в процессе плавки, так и переходящих в расплав из огнеупоров и шлака. И количество этих включений немалое. Тех, которые определяются обычными методами анализа, — до миллиона, а более мелких, субмикроскопических — до 100 триллионов в кубическом сантиметре. Богата ими также поверхность и низколегированных и нержавеющей сталей — до 1000 частиц на квадратный сантиметр. При этом на их границе с металлом возникает анодная зона, усиленно корродирующая. Так появляется коррозионная язвочка, которая при определенных условиях развивается в глубокий питтинг.

Интересно отметить, что, кроме стадийности процесса, аналогия с метрополитеном включает и более мелкие детали. Так, совершенно очевидно, что поток пассажиров, спускающихся в подземный зал по одному эскалатору и поднимающийся вверх по другому, состоит из разных людей. Та же картина в ходе электрохимической коррозии. Потоки 1 и 2 состоят из катионов, но разных. По пути 1 спешат катионы растворяющегося металла, катионы же, спешащие по пути 2, имеют другую природу.

ду. Здесь следует сказать, что вообще метод аналогий — явление весьма типичное и в эмпирических науках пользуется почетом. Нужно только уметь правильно его использовать. На поверхности любого металла можно встретить так называемый адсорбционный слой, т. е. слой посторонних молекул или ионов, «прилипших» к ней под действием сил взаимного притяжения. Иногда адсорбируемая частица столь привлекательна, что, ухватившись за нее, поверхностный атом металла готов пожертвовать электронами и оторваться вместе с ней от родной, законной поверхности. Но иногда сама адсорбционная пленка является столь прочной преградой, что не выпускает катионы металла. И в том, и в другом случае «адсорбционный слой» может как увеличивать так и уменьшать общую скорость процесса.

Теперь об аналогии. Присмотритесь повнимательнее: любая граница раздела город — метро всегда притягивает некоторое количество людей в особом, возбужденном состоянии. Он — с цветами, она — в суперджинсах, еще он, еще она, и порой их довольно много. Они нервничают, толкаются, бросаются к кому-то и от кого-то. В результате — только помехи нормальному движению. Но, с другой стороны, те же причины приводят к тому, что кто-то бежит по эскалатору, спеша встретиться или разминуться, а это, естественно, увеличивает пропускную способность последнего! Аналогия между адсорбированными молекулами и людьми, на которых притягательно действует выход с эскалатора, как видите, действительно довольно глубока.

А вот еще один пример. В реальных условиях метрополитена разбаланс между потоками пассажиров — явление довольно обычное. Вспомните, например, станцию «Спортивная» за час до начала важного хоккейного матча! Лавина болельщиков поднимается вверх по эскалатору. Вниз же стекает тоненький ручеек равнодушных к прелестям «ледовых баталий». А через 15 минут после окончания этого матча картина меняется на противоположную. Теперь уже лавина низвергается сверху вниз, а тоненький ручеек течет ей навстречу.

Иное дело электрохимические процессы. Здесь об «эскалаторах» работают с абсолютно равной нагрузкой. Ведь в этих процессах происходит перераспределение электрических зарядов, а к чему могут привести сбои в механизме этого перераспределения, показывает при

мер, приведенный знаменитым американским физиком лауреатом Нобелевской премии Р. Фейнманом: «Если бы в вашем теле или в теле вашего соседа (стоящего от вас на расстоянии вытянутой руки) электронов оказалось бы всего на 1 % больше, чем протонов, то сила вашего отталкивания была бы невообразимо большой. Насколько большой? Достаточной, чтобы поднять небоскреб? Больше! Достаточной, чтобы поднять гору Эверест? Больше! Силы отталкивания хватило бы, чтобы поднять «вес», равный весу нашей Земли!» Но поскольку ни ржавеющие во дворе трубы, ни порыжелые листы жести не совершают полетов, не скачут и даже не подпрыгивают от возмущения в процессе ржавления, можно с уверенностью утверждать, что 1 и 2 «эскалаторы», обеспечивающие работу механизма коррозии, работают с абсолютной синхронностью.

Посмотрим теперь, как же связан наш «метрополитен» с научной терминологией.

Возникновение сильной анодной поляризации в ходе коррозии эквивалентно резкому замедлению скорости движения «эскалатора» 1. И хотя «эскалатор» 2 продолжает исправно работать и может перенести значительное число пассажиров-катионов, их поток, приходящийся на анод, уменьшается в той же степени, в какой замедлил свой бег катионный «эскалатор» 1. Ибо поток катионов, направляющийся по пути 2, должен быть в точности равен потоку катионов, прибывающих в раствор электролита по пути 1,— таково категорическое предписание электростатики. В самом деле, для разделения зарядов необходимо затратить работу, причем масштабы затрат даже для достижения разбаланса в 1 % видны из примера Р. Фейнмана. Нетрудно подсчитать, что энергии, выделяемой в ходе коррозионного процесса, не хватит и на то, чтобы вызвать отклонение от электронейтральности хотя бы на триллионную долю процента. К слову, и это ничтожное отклонение сводится к нулю, как только заканчивается процесс коррозии, и все железо превращается в ржавчину. Исчезает источник энергии, поддерживавший электрический разбаланс, и заряды снова смешиваются идеально, на радость электростатике. Отсюда категорический вывод: анодная поляризация тормозит весь процесс коррозии. Коррозионисты в таких случаях говорят, что скорость коррозии контролируется анодным процессом.

Возникновение в ходе электрохимического процесса сильной катодной поляризации, или, говоря в терминах нашей модели, уменьшение скорости «эскалатора» 2, приводит по тем же причинам к аналогичным последствиям для «эскалатора» 1. Уже готовые в дорогу катионы с анода толпятся у прекрасно работающего «эскалатора» 1, сдерживаемые горячей табличкой с энергичным объявлением: «Вход строго ограничен». И подпись: «Электростатика». Так и бежит полупустой «эскалатор» 1, а перед ним переминается с ноги на ногу нерешительная толпа готовых отправиться в путь катионов. Коррозионист, взглянув на эту картину сверху, скажет, что скорость коррозии контролируется катодным процессом.

Таким образом, для борьбы с коррозионными процессами природа создала мощные щиты в виде явлений поляризации. Однако не следует думать, что тем самым она выразила свое расположение к специалистам по защите металлов. Ибо та же природа изготовила не менее грозные когти коррозии — явления деполяризации, специально предназначенные для разрушения заградительных щитов.

И в растворах кислот, и в нейтральных растворах солей всегда присутствуют положительные ионы водорода. Причем как минимум (в дистиллированной воде) 60 триллионов штук в каждом кубическом сантиметре жидкости. Вот они-то и устремляются по пути 2, вслед за этим гаснет табличка «Вход строго ограничен», и с «эскалатора» 1 поток катионов металла устремляется в раствор. Коррозия празднует победу. Однако такой катодный процесс возможен только в том случае, когда потенциал катода отрицательнее, чем у водородного электрода, т. е. когда избыток электронов на катоде больше, чем у водородного электрода в данных условиях. При температуре 25 °С в нейтральных растворах солей этот критический потенциал равен $-0,41$ В. Так что в абсолютно чистой кипяченой дистиллированной воде сталь или чугун корродировать не будут. А для магния и цинка даже такая «стерильная» среда уже потенциально опасна. (Почему только «потенциально», мы увидим, дойдя до описания явления пассивации.) Но чем кислее раствор электролита, тем больше (положительнее) этот критический потенциал.

Так, например, в торфяных и болотистых почвах

критическое значение потенциала, при котором уже возможно выделение водорода, равно всего $-0,17$ В, и сталь уже не может противостоять натиску среды.

В современных условиях, когда загрязнение кислыми стоками воздуха и воды, особенно в районах крупных промышленных предприятий и в городах значительно возросло, ионы водорода все активнее вмешиваются в коррозионные процессы.

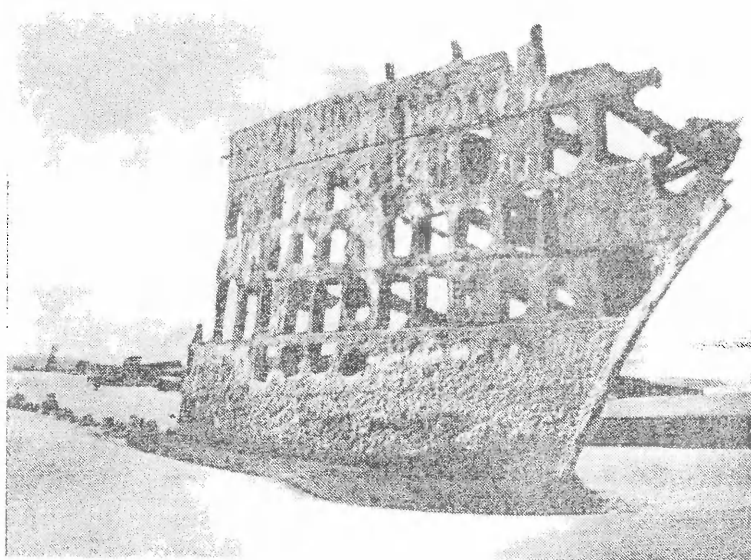
Но не только водородные ионы являются активными участниками катодного процесса. Не меньшую роль играют в этом процессе молекулы кислорода — сильного окислителя. Кислород — один из основных компонентов атмосферы — растворяется в водных растворах электролитов, насыщает почву, т. е. является практически всездесущим агентом. В кислых растворах, отбирая электроны у катода и взаимодействуя с ионами водорода, он образует воду, а в щелочных с водой образует ионы гидроксила. Гидроксил, взаимодействуя с катионами металла, перешедшими в раствор с анода, нередко образует с ними осадок гидроксида металла. Если это железо, то получается хорошо известная ржавчина — рыхлый рыже-бурый порошок, легко отслаивающийся от поверхности. Но иногда гидроксид представляет собой весьма плотную пленку, которая является хорошей защитой более глубоких слоев металла. Так обстоит дело при коррозии магния.

Теперь, когда мы ознакомились с влиянием кислорода на катодные процессы, можно рассмотреть такую практическую задачу: два аналогичных корабля, только что построенные на судовой верфи, отправляются в плавание. Первый обслуживает озерную пассажирскую линию, а второй возит туристов каботажными рейсами. Спрашивается, какой из этих кораблей при прочих равных условиях раньше придется красить из-за коррозии? Информация к размышлению: чем более соленая вода, тем меньше в ней растворяется кислород. Казалось бы, решение очевидно — чем меньше кислорода, тем слабее катодная деполяризация и тем медленнее скорость коррозии. Следовательно, «морским» морским кораблям можно уменьшить нормы расхода краски на антикоррозионные покрытия по сравнению с «озерными морскими».

Но здесь очевидность решения вступает в противоречие со здравым смыслом и известными фактами. В соленой морской воде все ржавеет гораздо быстрее, чем

в пресной озерной. В чем дело? На каком этапе теория пошла по ложному пути? Здесь мы встретились со случаем, когда результаты, правильные в определенной области, без достаточных оснований перенесены на другую, в которой действуют иные закономерности. Дело заключается в том, что зависимость скорости коррозии от концентрации соли в растворе имеет максимум. Слева от точки максимума скорость коррозии растет с ростом концентрации соли, а справа, естественно, падает. Правая ветвь этой кривой понятна. Она объясняется снижением растворимости кислорода с повышением концентрации раствора. Именно этим фактором мы и попытались обосновать преимущества службы в морском флоте, связанные с более редкими, по нашим предположениям, малярными работами на корпусе судна. А вот какие процессы вызывают восхождение левой ветви кривой? В данном случае решающим оказывается то, что рост концентрации соли — это рост количества анионов в растворе. Анионы своим отрицательным зарядом как бы манят к себе «нерешительные» катионы, помогают им оторваться с поверхности металла. И чем боль-

Недокрасили?..



ше таких анионов, тем больше катионов металла уйдет в раствор. Коррозионный процесс будет протекать интенсивнее. Концентрация же солей в реальной морской воде как раз и соответствует этой области. Так что все становится на свои места — соленая вода и «по теории» должна разъедать металл.

Подводя итоги нашему решению задачи, можно сказать, что при анализе коррозионных процессов надо быть готовым ко всяким неожиданностям: один и тот же фактор в одних условиях, или в одном интервале своего изменения, может замедлить коррозию, а в других — ускорить ее.

Электронные «интриги» и пассивация

При определенных условиях некоторые металлы начинают вести себя неожиданно — перестают реагировать на воздействие даже таких агрессивных сред, какими являются растворы кислот. Специалисты говорят в таком случае, что произошла пассивация металла.

Рассмотрим для начала столь на первый взгляд различные процессы, как анодная пассивация и питтинг. Результаты их прямо противоположны — при пассивации коррозия прекращается практически полностью, а питтинг «проедает» насквозь и толстые листы легированной стали. Что же их связывает? Оказывается, что общим для обоих процессов является необычное взаимодействие воды с поверхностными атомами металла. Своим «кислородным боком», имеющим небольшой избыточный отрицательный заряд, молекула воды прикрепляется к атому металла, в свою очередь, заряженного «слегка» положительно. Если этот положительный заряд металла очень велик или металл очень склонен к образованию оксида, то «прилепившийся» кислород образует с ним прочную связь. Тогда в «окружающую среду» (водный раствор электролита) «выдавливаются» два иона водорода, а в кристаллическую решетку — два электрона. Анодный акт совершился: в раствор ушли два катиона, в решетку — два электрона. Но самое главное — на поверхности остался прочный оксид металла, который защищает металл от раствора. Это и есть пассивация.

Ну а питтинг? Он может сопровождать пассивацию, может возникнуть потом. Но в любом случае он делает ее бесполезной, а то и вредной. Если на поверхности есть неметаллические включения, возле которых анодное перенапряжение меньше, или микроуглубления, из которых труднее удалять водородные ионы, то в такой «стоячей луже» защитный механизм может «опрокинуться» и начать работать на противника. Вблизи поверхности металла в этих точках электролит становится очень кислым.

Польские химики смогли измерить концентрацию водородных ионов непосредственно в питтинге, хотя весь занимаемый им объем — доли или в крайнем случае единицы кубических миллиметров. Концентрация же протонов оказалась воистину огромной — в 10 млн. раз выше, чем в обычной воде. Это, ни много, ни мало, а 600 квадриллионов штук в кубическом миллиметре! (Или, что то же самое, 600 тыс. триллионов. Или 600 миллионов миллионов — пусть читатель сам выберет наиболее впечатляющее сочетание числительных.)

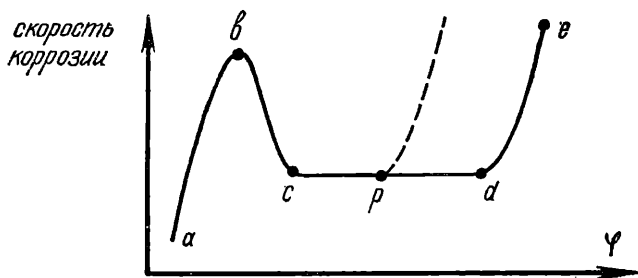
При таком количестве ионов водорода «выдавливать» сюда еще по два новых протона на каждый акт пассивации становится намного труднее. Да и воде сюда теперь пробиться из объема раствора нелегко — мешает лавина идущих навстречу катионов металла.

Но «природа не терпит пустоты». Если «не работает» вода, за дело берутся содержащиеся в ней анионы, которые благодаря своим отрицательным зарядам залезают в самую гущу катионов, к самому металлу. Особенной свирепостью по ряду причин отличается ион хлора. Анионы «набрасываются» на незащищенную поверхность и пачинают ее «терзать», отрывая ионы металла. Кислотность при этом продолжает расти и, наконец, достигает величины, достаточной даже для подтравливания уже образовавшихся окислов. Язвочка растет вширь, углубляется. Появляется типичный питтинг: как будто жук-древоточец с алмазными челюстями лакомился на этом участке поверхности.

В ходе образования коррозионной язвы вода попадает в ловушку, в которой продукты ее собственного разложения подавляют ее же защитное действие. А результат — «сырообразная», изъязвленная поверхность.

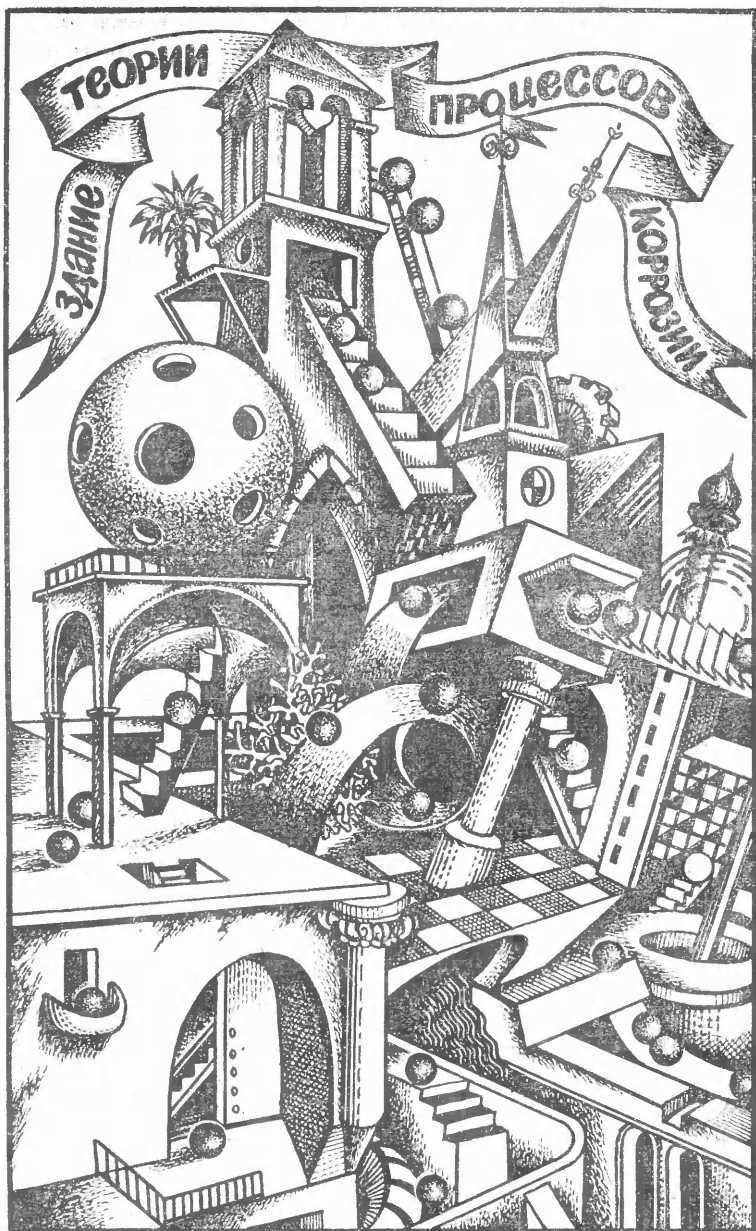
Теперь нам нужно изучить график.

Кривая на графике (одним из её первооткрывателей



был Я. М. Колотыркин) является графическим выражением зависимости скорости коррозии от потенциала поверхности. Кроме участка, где протекает «нормальная коррозия», кривая отражает и уже знакомое нам явление пассивации — участок cd . Здесь возникает коварный вопрос: если справедлив график (а он справедлив, ибо получен экспериментально), то как может быть справедливо уравнение Тафеля—Фольмера? Ведь согласно этому уравнению скорость коррозии должна зависеть от потенциала! В чем же тут дело? Внимательный читатель вспомнит, что при записи уравнения Тафеля—Фольмера была сделана оговорка, согласно которой приведенное соотношение — лишь приближенная, упрощенная форма строгого теоретического уравнения. И именно сейчас мы столкнулись с явлением, для которого принятые упрощения существенно искажают картину процесса. Таким «коварным», искажающим картину членом в записанном уравнении является K . Дело в том, что в общем случае это не константа, а переменная величина, зависящая от потенциала ϕ , причем таким образом, что на участке bc общая скорость коррозии уменьшается с потенциалом, а на участке cd перестает от него зависеть. Участок de описывает явление так называемой «перепассивации»: при очень больших потенциалах кислород, образующий прочную пленку и препятствующий разрушению металла, сам начинает вытесняться с поверхности либо в виде газа, либо в составе растворимых анионов, которые он образует с некоторыми металлами (хроматы, перманганаты и др.).

А хвост, растущий в точке p , — известное нам явление питтинга. Если раньше до точки p кислород с его любовью к «электронным интригам» был вне конкурен-



ции, то теперь вследствие роста избыточного положительного потенциала поверхности ему приходится вступать в борьбу с другими, уже действительно отрицательно заряженными частицами, также равнодушными к положительному потенциалу. Чаще всего это анионы хлора. И эти частицы, как мы уже видели, берут верх в схватке за место у поверхности металла. А они вместо прочной защитной пленки образуют чаще всего хорошо растворимые соли. Следовательно, скорость коррозии резко возрастает.

И, наконец, несколько слов о химической коррозии. Она принадлежит к классу химических процессов, протекающих на поверхности тел, при которых происходит взаимодействие веществ, приходящих из внешней среды, с находящимися на этой поверхности или составляющими ее. Продукты взаимодействия уходят во внешнюю среду или остаются на поверхности.

Такие газы, как сернистый ангидрид, хлор, окись углерода и некоторые другие и в отсутствие электролита активно воздействуют на металлические поверхности и разрушают их. Приведем лишь один пример. Окись углерода, она же угарный газ, способна при высокой температуре образовывать с железом комплексное соединение — пентакарбонил, в котором на один атом железа приходится пять молекул окиси углерода. Это соединение представляет собой весьма летучую жидкость. Так что железная стенка трубы, по которой проходит угарный газ, постоянно реагирует с ним и пополняет потери очень быстро испаряющегося пентакарбонила. Труба «худеет» и в конце концов разрушается. Причем на ход этого процесса влияют самые разнообразные факторы. Недавно было открыто, в частности, что на скорость образования карбонила никеля влияет... магнитное поле. Этот пример показывает, что при изучении столь сложного явления, каким является коррозия, нельзя сбрасывать со счетов даже самые невероятные на первый взгляд предположения.

Но не только газы являются причиной коррозии. Так же не проходит бесследно для металлов и контакт с такой распространенной неэлектропроводной жидкостью, как нефть. Сернистые соединения, которые в ней почти всегда присутствуют, способны разрушать металлы весьма интенсивно. Химическая коррозия тем и опасна, что каждый ее случай — это особая реакция, и до-

вольно сложно) предсказать заранее, как будет протекать взаимодействие среды и металла в каждом конкретном случае.

* * *

Рассказав о важнейших видах коррозии, мы далеко не исчерпали всех сегодняшних ее проявлений. И тем более не можем предугадать того, что еще будет открыто коррозионной наукой.

Но все же оглянемся на нашу постройку. В полном соответствии с предсказанием Эванса она получилась причудливой, со множеством флигельков и башенок (которые к тому же постоянно в ремонте). Дом с коварным многоголовым жителем. Каждая из этих голов набрасывается на металлы (если они не защищены!) при первой же возможности. Ни забраться в этот дом и приручить хищника, ни взять да и разрушить этот дом, чтобы под его обломками чудовище погибло, пока не удалось. Полностью коррозию уничтожить невозможно. Создавшаяся ситуация требует от науки и практики дальнейших усилий. С одной стороны, нужно создать единую теорию коррозии. А с другой — нужно преследовать чудовище постоянно, вступать с ним в бой при любых обстоятельствах, где отрубить ему голову, а где заставлять лизать руки.



ГЛАВА II. ЗАЩИТА

По совету Меден

После знакомства с теоретическими основами коррозии совершенно ясно, что одной, пусть даже самой энергичной, «кавалерийской атакой» добиться победы в борьбе с этим злом невозможно. Здесь нужна планомерная борьба с привлечением различных «родов войск», и для успешного осуществления этих намерений необходимо как можно более активно использовать полученные теоретические знания.

С первого взгляда кажется, что наиболее надежным является применение всех групп защитных средств сразу или, по крайней мере, некоторых их сочетаний. Однако здесь возникают существенные «но». Дело в том, что как и реальные войска, каждая группа защитных средств требует довольно значительного материального обеспечения. И в каждом конкретном случае необходимо решить, какое из средств или какое их сочетание даст наилучшие экономические показатели. Ведь в самом деле, вряд ли кто сочтет целесообразным такой способ защиты железной крыши дачного сарая: листы кровельного металла изготовить из легированной стали, покры-

той пленкой из золота, и установить аэрозольный генератор, который бы, впрыскивая определенные химические вещества, изменял свойства атмосферы над крышей. Но тот же самый комплекс средств, вероятно, покажется столь уж безрассудным при защите Петропавловского собора в Ленинграде или колокольни Ивана Великого в Москве. Конечный выбор защитных мероприятий в любом случае должен делаться лишь после тщательного анализа экономических, экологических, технических и ряда других показателей.

С тех самых пор, как человек научился выплавлять железо, он стал и принимать меры борьбы с коррозией. Еще у греческого историка Геродота (V в. до н. э.) есть упоминания о защите железных изделий оловянным покрытием. Ведь железо в ту пору было значительно дороже олова. В некоторых местах оно ценилось как серебро и лишь немногим уступало золоту. Однажды лидийский царь Крез, прославившийся своим богатством, похвастался им перед греческим мудрецом Солон. В ответ Солон пророчески заметил: «Придет такой, у которого найдется железо, и он овладеет вашим золотом». Значит, железо нужно было уметь хранить. Беречь с сырости, смазывать жиром или маслами. Не зря в скаках герои, победив драконов, пропитывали их кровь мечи.

Шестнадцать столетий назад в Индии было учреждено общество по борьбе с коррозией. Оно участвовало в постройке Дворцов Солнца, расположенных на побережье у Канерака. Впоследствии дворцы были затоплены близко подступившим морем, но железные балки коррозии не поддались. Значит, был секрет. Древней

Классификация видов защиты от коррозии



дельские металлурги знали что-то такое, что неизвестно нашим современникам.

Мало кто не слышал о чудесной делийской железной колонне, воздвигнутой в честь царя Чандрагуты II в 415 г. Вес ее 6,5 т, высота 7,3 м, диаметр у основания 42 см, у вершины 30. Есть несколько гипотез, «объясняющих» тот факт, что колонна простояла более полутора тысяч лет. Одни говорят, что она откована из целого метеорита, другие, что — из обычного кричного железа и сварена из нескольких кусков. Есть мнение, что она устояла против коррозии потому, что климат в Дели такой, что за день колонна прогревается, а за ночь не успевает охладиться. Роса на ней не выступает, и очагов ржавления нет. Имеется даже космическая «теория», доказывающая, что колонну привезли инопланетяне. Но, может быть, такое обилие гипотез лишь подтверждает то, что секрет колонны еще не раскрыт.

Один из ранних рецептов антикоррозионной защиты описан и александрийским поэтом Аполлоном Родосским (III в. до н. э.) в мифе о золотом руне. Вот совет, который дала Медея, дочь царя Энта, любимому ею Язону вечером, накануне сурового испытания:

Встанет заря,— распусти ты зелье мое и, как маслом,
Им до блеска натри, обнажившись, все тело.

.....
Нужно, помимо копья, и щит твой зельем намазать,
Так же и меч. И тогда уж тебя остря не пронизут
Землерожденных мужей и безудержно бьющее пламя
В пасти ужасных быков. Но таким ты пребудешь недолго,—
День лишь всего.

Как видите, вместе с технологической картой процесса защиты от вредных внешних воздействий, Язон получил и важные сведения по технике безопасности: даже при соблюдении всех правил гарантированный срок действия препарата — только сутки. Правда, средство универсальное: оно защищало и тело, и меч, и щит.

В этом отрывке поэт говорит как инженер-практик. Действительно, многие масла обладают антикоррозионными свойствами.

В масле жертвенного огня закаливали древние кузнецы свои изделия. При этом сталь приобретала стойкое к коррозии покрытие — воронение. Погружали

раскаленные клинки и в сало животных, предназначенных на заклятие богу, и в тела пленных. Как это часто отмечают в истории религий, «божественное» соседствовало с рациональным.

Когда-то даже считалось, что искусство получать и руды железо дали людям боги. У каждого народа был свой такой бог. У русских — Сварог, у финнов — Ильмаринен, у чувашей — Тимертур, у немцев — Викланд. В Японии до сих пор мастера, прежде чем начать выделку меча, подолгу постятся и молятся. Священный меч самурая делается из прекрасной стали, и коуют его месяцами.

Но раз железо от бога, нечистая сила должна его бояться. Еще не так давно в деревнях бытовало поверье, что если в избу войдет колдунья, нужно незаметно сунуть нож, шило или в крайнем случае иголку в притолоку, и колдунья из дома не выйдет, пока не «откупится». «Не переступить ей через железо!» — говорили. Бывало и так, что смеха ради парни воткнут иголку в дверь к самой колдунье, и она оказывалась узницей в собственном доме. Сидит, колдует, чтобы «ржа желез сточила» и иголка рассыпалась... Дабы оборониться от всякой чертовщины, наши предки прибавляли на дверях подковы.

«Но в чем же заключается могущество дьявола, если он не в силах сопротивляться куску железа?» — спрашивается в «Народных рассказах Западной Шотландии» записанных Кэмвеллом. Конечно же, во всюду проникающей ржавчине! Бог дал железо, а черт — ржавление. Значит, перед началомковки нужно как-то от нечистого откупиться, окреститься, отогнать постом и молитвою. Тогда светлому и лучезарному клинку не будет страшен ни вражеский щит, ни булат, ни чертов ржавчина. Тайно сыпали кузнецы на раскаленные железные заготовки волшебные порошки, проковывали их, ударяя молотом по заготовке крест-накрест, взмахивали иногда молотом через левое плечо, чтоб ненароком нечистому «промеж рог закатать».

Кузнец Андреа де Феррара, живший в Шотландии, делал широкие и тонкие, гибкие и прекрасно хранящиеся заточки мечи, которые почти не ржавели. Но работал он, соблюдая всевозможные предосторожности, в горах, где его никто не мог видеть. Правда, ковать мечи он доверял другим кузнецам, но состав присадок не доверял

шному и закалку вел сам в глубоком мрачном погребѣ.

Еще в середине нашего века были живы деревенские кузнецы, закаливавшие топоры с молитвой. Вынет из горна откованный топор, смотрит, как меняются на нем «цвета побежалости», и шепчет «Отче наш». Дойдет до слов «да святится имя твое» и опустит лезвие в воду, и опять читает, а потом уж и совсем опустит топор в кадку. Обидно было старикам, когда помогавшие им комсомольцы засекали по часам время между операциями закалки и потом уж без всяких молитв, а по секундной стрелке «Победы» сами закаливали изделия.

Кузнецов-цыган, умевших и ковать лошадей, и делать крестьянам нехитрый их обиход, считали колдунами и волшебниками. А ведь они-то и были, по сути дела, одними из первых специалистов по антикоррозионным покрытиям. Медная посуда быстро покрывалась зеленым палетом; выход один — лудить. Железные котлы и кастрюли тоже требовали полуды. Вот и пошли по городам и весям первые борцы с коррозией. «Кому лудить, паять, котлы починять! Лудильщику пожалеешь, на лекарство больше потратишь!» Сейчас луженая посуда — редкость, а вот от самого процесса защиты металла оловом мы пока не ушли. Почти половина общей добычи олова в мире идет на изготовление белой жести, из которой делают консервные банки. Железные листы, покрытые тонким слоем олова, устойчивы по отношению к кислороду, воде, органическим кислотам. Однако старый «цыганский» способ, когда железный лист обезжиривали, нагревали, а потом покрывали слоем олова, канул в Лету. Теперь белую жесть делают гальваническим способом. Олово как металл — защитник от коррозии хорош, но запасы его не неисчислимы. Сбирать же использованные банки почти невозможно. Но ведь «Завтрак туриста» и «Скумбрия в томате» ржавеют на живописных лесных полянках. Почему ржавеют? Да потому, что, к счастью для экологии, олово на морозе превращается в серый порошок. Кристаллическая решетка олова перестраивается так, что его атомы как бы отодвигаются друг от друга. Внутренние напряжения внутри металла приводят к тому, что он трескается и сыпается с железного листа легкой белой пылью, ну и тут же банка становится легкой добычей коррозии — бесплатной уборщицы лесов и пляжей.

Итак, мороз и дожди — лучшие дворники на свете. А как быть жителям стран с сухим и теплым климатом? Во многих лесопарках мира есть специальные службы, занимающиеся сбором и уничтожением старых консервных банок, оставшихся после посещения парков вездесущими туристами. Как меру воздействия против загрязнителей в некоторых странах приняли законы о лишении автотуристов водительских прав, а как быть с «пехотой»? Подножье Альп, лужайки у священной горы японцев Фудзиямы и другие «святые» места превращаются в свалку мусора. Оловянная чума покрытия консервных банок не грозит, так как морозов в курортных местах не бывает. Миллиарды банок от съеденных закусок и выпитого пива сверкают на земле и покрывают дно рек и озер. В заповедниках Африки жирафы и слоны гуляют среди сверкающей под ярким солнцем луженой жести. В горах срок разрушения банок 50—60 лет.

Американские специалисты предлагают бороться с этим видом загрязнения экологической среды при помощи ... коррозии. Но коррозия идет медленно не только в горах, а и в лесах и долинах. Нельзя ли ее как-нибудь ускорить?

Вот тут-то и вспомнили историю с яхтой из монель-металла, обшивка которой образовала гальваническую пару с заклепками. А нельзя ли консервные банки изготавливать из двух различных металлов, а пространство между ними заполнять какой-нибудь гигроскопической солью? Если даже любители турпоходов вопреки инструкции не закопают пустые банки, а забросят куда-нибудь в кусты, то неизбежно произойдет следующий химический процесс. В пространство между разными слоями металла, например алюминия и железа, проникнет влага, соль растворится, и получится спасительный гальванический элемент. Остальное — дело электрохимической коррозии, которая за считанные сутки превратит банку в горстку бурого порошка, а дождь и ветер закончат процесс очистки пейзажа.

Старое, но грозное оружие

Арсенал группы защиты воздействием на металлы, увы, скуден. Здесь в распоряжении практиков лишь один путь — легирование. Это очень старое «оружие» метал-

лургов. Сам термин происходит от латинского *ligare* — связывать, соединять и означает как вообще процесс сплавления металлов, так и, в более узком смысле, процесс введения в основной металл добавки, изменяющей его технологические и эксплуатационные качества.

Вероятно, легирование родилось вместе с металлургией. Ведь бронза, сплав меди и олова, — тот материал, из которого была сделана «колыбель» сегодняшней цивилизации. Бронзовый век дал зародыши многих развивавшихся потом технических решений, и легирование металлов — одно из них. Более того, можно сказать, что легированными металлами человек начал пользоваться еще до того, как научился выплавлять металлы из руд. Ведь, как мы помним, даже в эпоху палеолита, каменного века, первобытный человек пользовался метеоритным железом, представляющим собой железо-никелевый сплав.

Грузинские мастера получали прекрасную сталь еще задолго до начала нашей эры. Видимо, это связано с тем, что металлические руды часто имеют обыкновение залегать рядом друг с другом, и первые металлурги бессознательно смешивали их в процессе получения нужного металла. При этом наблюдательные люди заметили, что некоторые из добавок резко улучшают качество выплавляемого металла. Такие наблюдения становились базой для создания определенных технологических приемов, передававшихся из поколения в поколение как важнейшая и священнейшая тайна.

Доктор исторических наук Николай Бичевич Рехвиашвили в этнографическом очерке «Мецниереба» писал, что вплоть до 1880 г. в Цедиси, Окриба, Болниси, Местия и Абхазии продолжались прапрадедовские традиции производства железа, качество которого было очень высоким.

Действительно, производству очень крепкой, а зачастую и почти нержавеющей стали в Грузии весьма содействовало то, что в кавказских горных месторождениях встречались руды тех самых металлов, которые необходимы для производства легированных сталей. Об этом Н. Б. Рехвиашвили пишет так: «Производство железа в Грузии исторически обуславливалось существованием полиметаллических месторождений во многих местах страны, распределение которых с юга на север создало две главные системы залежи руд — главного и малого

Кавказа». С полиметаллическими месторождениями со-
седствовали залежи магнитного железа в пределах во-
сточнорбережной зоны Черного моря в виде песчаной ру-
ды. О железе халибов, мосиников и других предков
грузин сообщают ассирийские клинописные тексты и
другие древние источники.

Неподалеку от г. Читауры есть небольшой музей —
дом, в котором жил и творил Акакий Церетели. Фото-
графии, личные вещи поэта, ноты песни «Сулико» и кни-
ги. Одним из первых Акакий Церетели обратил внима-
ние на то, что в долине реки Квирилы имеются богатей-
шие залежи марганцевых руд, но добывались они ку-
старно в небольших шахтах. Официально Читаурско-
Ткибульское месторождение было открыто в 1849 г., но
задолго до того кузнецы, проживавшие неподалеку в
районе рачинской Саркинет, при выплавке стали в сы-
родутных горнах, к железной руде примешивали марга-
нец, который они называли «паша». При добавке к руде
одной четверти паши получалось очень прочное и устой-
чивое к коррозии железо. О том, что этот способ леги-
рования был известен задолго до его официального от-
крытия, говорят исследования древнегрузинских клин-
ков. Спектральный анализ показал присутствие в булате
марганца.

И в наше время легирование остается одним из
широко применяемых способов улучшения свойств ме-
таллов, повышения их коррозионной стойкости. Сотни
марок легированных сталей выпускает современная про-
мышленность. Чтобы разобраться в том, какие именно
добавки присутствуют в том или ином сорте стали, в
специальной литературе введена система обозначений.
Легирующие элементы, входящие в состав стали, обозна-
чаются следующими буквами: А — азот, Б — ниобий,
В — вольфрам, Г — марганец, Д — медь, Е — селен,
М — молибден, Н — никель, Р — бор, С — кремний, Т —
титан, Ф — ванадий, Ю — алюминий, К — кобальт, Х —
хром, Ц — цирконий. Сталь, имеющая марку
10Х17Н13М2Т включает в себя 0,1 % углерода (первая
цифра маркировки — содержание углерода в сотых до-
лях процента), 17 % хрома, 13 % никеля, 2 % молибде-
на и приблизительно 1 % титана.

В чем же состоит смысл легирования? Почему при
добавлении, скажем, никеля и хрома коррозионная
стойкость стали повышается? Легирующие элемент

вступают во взаимодействие с основной массой металла. Формы этого взаимодействия и результаты, к которым оно приводит, могут быть различными — от образования твердых растворов одного компонента в другом до возникновения так называемых интерметаллических соединений, порой имеющих весьма стабильный состав. В любом случае атомы легирующего элемента изменяют характеристики металлической решетки. Интересно, что, когда их становится много (как правило, больше $\frac{1}{8}$ или $\frac{1}{4}$ от общего числа атомов), коррозионные свойства всей решетки резко приближаются к свойствам легирующего металла. Например, корону из сплава золота с серебром до Архимеда никто даже не брался отличить от золотой. А сплав железа с 17—18 % хрома пассивируется почти так же легко, как сам металлический хром. Именно на этом основано производство нержавеющей хромистых сталей. Ведь атомы хрома, даже растворенные в железе, сохраняют способность к образованию тех прочных оксидов, которые, покрывая тончайшим слоем поверхность чистого хрома, делают ее пассивной, т. е. образуют на ней надежный щит.

Хотя легирование металла (по всей его массе) бывает довольно расточительным, оно пока остается и еще довольно долго будет оставаться одной из широко применяемых мер по борьбе с коррозией.

Иногда, правда, целесообразно не вводить в металл какие-то добавки, а, наоборот, исключить из него некоторые примеси. Или осуществить обе операции. Например, известно, что нержавеющая хромоникелевая сталь склонна к коррозионному растрескиванию. Лишь введя в нее 30—40 % никеля, можно избавить ее от этого недостатка. Но никель слишком дефицитен и дорог да и механическую прочность стали он снижает. Высокохромистая сталь (28—30 % хрома) без никеля более устойчива против коррозионного растрескивания, но это не так уж существенно, поскольку она хрупка сама по себе. Если же снизить в ней содержание углерода и азота с 0,10—0,15 % до 0,01 %, то получается сталь, которую можно использовать для аппаратуры в производствах азотной кислоты, едкого натра, в установках по опреснению воды и получению минеральных удобрений. Она и пластична, и ни в одной из этих сред не растрескивается,

Другой пример. Для предотвращения питтинга важно, чтобы металл не содержал частиц неметаллических включений. В качестве «вредных примесей», вызывающих другие виды коррозии, можно рассматривать и некоторые дефекты кристаллической решетки и напряженные состояния отдельных кристаллитов. Борьбу с ними можно эффективно вести с помощью соответствующей термообработки металла.

Но здесь возникают свои противоречия. Действительно, казалось бы, в случае обработки металла закалкой мы должны получить напряженную структуру, подверженную коррозионному растрескиванию. Чтобы уменьшить эту опасность, нужно «отпустить» металл, т. е. после разогрева медленно его охладить. В этом случае напряжения будут гораздо меньше. Но... В процессе закалки твердый раствор приобретает наиболее однородную, или, как говорят в таких случаях, гомогенную, структуру. При медленном же охлаждении из расплава успевают выделиться кристаллические фазы различного состава. Так, например, при легировании сталей наиболее типичным является выделение карбида хрома. Хром переходит в состав карбидов из поверхностного слоя кристаллов. В результате этот слой обедняется хромом, теряет свою стойкость, и металл становится подверженным межкристаллитной коррозии.

Вообще проблема однородности металлических слитков является более широкой. Так, например, получение слитка из только что выплавленной стали может сопровождаться процессом ликвации — возникновением неоднородности состава в различных зонах слитка. Эти неоднородности «наследуются» металлом и отрицательно сказываются на работе изделий из него. Бывают случаи, когда из-за ликвации уже готовые слитки отправляют в передел.

За среду, которая устраивает металлы

В этой группе возможны два пути борьбы с коррозией — ингибирование и обработка среды. Первый способ состоит в том, что в коррозионную среду добавляется определенное вещество — ингибитор, который резко замедляет скорость коррозии. Чаще всего ингибиторы вводятся в состав жидких сред. Но есть и летучие ингиби-

торы, которыми можно насытить газовое пространство. Для каждого конкретного вида среды и металла должен применяться особый ингибитор. Трудность заключается в том, что чем сложнее становится технология, тем более сложные задачи по созданию эффективных ингибиторов встают перед технологами.

К тому же нужно учитывать и некоторые специфические требования, вызванные тем, что меры защиты от коррозии являются вспомогательными в любом технологическом процессе и заниматься извлечением ингибитора после того, как надобность в нем отпала, неразумно. Отсюда же следует, что при тех огромных количествах металла, которые необходимо защитить от коррозии, и количество потребного ингибитора будет немалым. Так что борьба ингибиторов за «место под солнцем» среди другого антикоррозионного «населения» должна идти под лозунгом: «Дешевизна и доступность!» Способ обработки среды состоит из ряда технологических операций, направленных на обезвреживание той среды, в которой предстоит работать металлическим изделиям. Вот как обосновывает этот вопрос академик Я. Колотыркин: «Самое незначительное, иногда трудноуловимое, изменение состава среды или скорости потока может вызывать катастрофическую коррозию оборудования, эксплуатировавшегося в течение многих лет. Например, теплопередающие стенки атомных водо-водяных реакторов, на поверхности которых происходит испарение теплоносителя, могут подвергаться интенсивному коррозионному растрескиванию, если в теплоноситель попадают даже самые незначительные следы хлоридов. Попадание следов цинка на поверхность оборудования из нержавеющей стали, эксплуатируемого при температуре 340 °С, может приводить к локальному повышению хрупкости металла со всеми вытекающими отсюда последствиями. Недавно на одном из химических заводов Англии образование трещины в стенке химического реактора, работающего под давлением, явилось причиной крупной аварии с человеческими жертвами».

Как видите, необходимо учитывать не только свойства среды, в которой предстоит работать металлу, но и возможность изменения этих свойств, иногда даже самое незначительное. А еще лучше — активно влиять на эти свойства, получая при этом ту среду, которая устраивает. Стало быть специальной обработкой пы-

таются получить среду, обладающую всеми нужными свойствами, но без способности вызывать коррозионные процессы. Это возможно в тех случаях (весьма, кстати, распространенных), когда коррозионным действием обладает не вся среда, а лишь некоторые ее ингредиенты. Так, очень часто, сильным коррозионным действием обладает растворенный в воде кислород. Конечно, когда через устройство проходят миллионы кубометров воды, например, в шлюзовых насосах, проводить какие-либо операции по ее обработке было бы, мягко говоря, нецелесообразно. Но вот в теплоэнергетических установках, где существует замкнутый водный цикл и где подпитка свежей водой — операция не столь крупная, вполне возможно принять меры по удалению газов из воды прежде, чем подавать ее в цикл.

Или еще пример. Одним из наиболее опасных с коррозионной точки зрения компонентов природного газа является сероводород. По нормам, существующим в СССР, содержание сероводорода в природном газе, транспортируемом по трубопроводам, не должно превышать 20 мг/м^3 . Это около одной тысячной доли процента по объему! А некоторые месторождения содержат до нескольких процентов сероводорода. Следовательно, перед работниками газодобывающей промышленности встает задача снижения концентрации сероводорода после скважины в тысячи раз. И эту задачу помогают решить ученые. Разработаны как жидкостные (абсорбционные), так и твердофазные (на цеолитах) установки, в которых подобная степень очистки вполне достижима. При этом в качестве «подарка за заботу» очистные установки производят практически чистый сероводород. Сероводород перерабатывается на серу, а это — один из лучших источников сырья сернокислотной промышленности. И хотя, по данным зарубежной печати, крупные установки по адсорбционной очистке газа от сероводорода обходятся довольно дорого — около миллиона долларов за установку по очистке $2,8 \text{ млн. м}^3$ природного газа в сутки (фирма «Энжинерс энд фабрикейторс»), — они довольно быстро окупаются.

Интересно, отметить, что здесь обработка коррозионной среды одновременно является крупным мероприятием по охране окружающей среды, поскольку именно продукты горения сернистых соединений ископаемого топлива являются основными поставщиками в атмосферу

миллионов тонн в год сернистого ангидрида — одного из злейших врагов природы. Проблема борьбы с этим загрязнителем столь серьезна, что служила предметом обсуждения специального общеевропейского совещания на правительственном уровне, проведенного в Швеции по инициативе СССР.

Кроме сероочистки, весьма полезно проводить и обесхлоривание коррозионных сред (удалять из них хлор-ионы), так как это снижает опасность питтинговой коррозии. Одним из мероприятий по обработке среды является и осушка воздуха в помещениях, где хранятся металлические изделия. Это значительно уменьшает опасность атмосферной коррозии. Вообще нужно отметить, что все мероприятия по обработке окружающей среды чрезвычайно эффективны, поскольку они направлены на устранение коррозионно действующего агента — самой главной причины коррозии.

Против агрессии

Эта группа антикоррозийных мероприятий самая многочисленная. И это не удивительно. Ведь главные взаимодействия между металлом и окружающей его средой буквально лежат на поверхности, и нередко критические ситуации возникают в течение минут, а для человека решающим является именно фактор времени. И порой оба этих фактора — времени и состояния металлических поверхностей — переплетаются в трагическом клубке.

Вот рассказ об одном из таких переплетений, приведенный В. Карцевым и П. Хазановским.

9 ноября 1965 г. на территории США и Канады произошла авария, которую назвали «катастрофой века». В этот день за 11 минут на 200 тыс. кв. км, где расположены такие гигантские города, как Нью-Йорк, Бостон, Монреаль и многие другие, полностью отключилось электричество. Остановились электропоезда, троллейбусы, поезда метро. Тысячи людей застряли в лифтах. Хирурги в операционных заканчивали операции при свете свечей. Самолеты не могли совершить посадку на погруженные в темноту аэродромы. Остановились все фабрики и заводы, застыл металл в электропечах. В ту ночь было зарегистрировано в несколько раз больше самоубийств, чем обычно... Подача электроэнергии была восстановлена только к 7 утра 10 ноября. Убытки, вы-

званные этой катастрофой, оказались колоссальными — ориентировочно около 100 млн. долларов.

Что же послужило причиной этого страшного бедствия? Почему вышла из строя огромная энергетическая система мощностью 48 млн. кВт?

В тот вечер системы работали нормально, с общей нагрузкой 43,6 млн. кВт, что было вполне допустимо. В 17 ч 16 мин инженер ГЭС Ниагарского каскада заметил на щите управления сигнал об отключении одной из пяти отходящих в сторону линий электропередачи... Теперь вся мощность станции пришлось на остальные четыре линии, которые не выдержали перегрузки и сразу же были отключены своей защитной автоматикой. Дальнейшие события развивались очень быстро. Вся мощность этой гидроэлектростанции — около 1,2 млн. кВт — влилась в линию передачи Ниагара — Нью-Йорк. Эта перегрузка оказалась роковой. Через пять минут погас Бостон, система Нью-Йорка отделилась от системы Новой Англии. Еще через 2 мин отключилась система Центрального Гудзона. Еще через 2 — система Лонг-Айленда... Наконец, в 17 ч 28 мин погас Нью-Йорк. Восемь штатов остались без электроэнергии.

Как выяснилось в результате расследования, причиной всей этой лавины отключений явился отказ... одного реле в системе защиты Ниагарского каскада. Произошло оно из-за так называемого «пригорания» его контактов, т. е., по существу, коррозионного окисления их поверхности. В момент срабатывания между контактами реле проскакивает искра, на мгновение резко поднимается температура, интенсифицируются коррозионные процессы. А пленка продукта коррозии на пластинках-контактах резко изменяет электрическое сопротивление в месте контакта и является причиной отказа прибора. Для увеличения надежности этой ответственной детали — контактов реле — принимаются меры по защите их от коррозии. И наиболее эффективным оказалось покрытие поверхности контактов серебром. Оно, как известно, почти не окисляется да и электропроводностью обладает самой лучшей.

Правда, как говорят, «и на старуху бывает проруха», о чем красноречиво свидетельствует пример с энергосистемой в Северной Америке. Даже серебрение контактов не дает абсолютной гарантии надежности. Вследствие частых знакопеременных механических нагрузок

происходит крошение и отслаивание части серебряного покрытия, а для контакта это уже серьезное ухудшение «коррозионной обстановки». Кроме того, при газовых разрядах, сопровождающих каждый «щелчок» реле, даже серебро может частично окисляться, а если в воздухе присутствуют еще и соединения серы (сероводород, сернистый ангидрид и т. п.), опасность отказа увеличится многократно. Но тем не менее серебрение — одна из наиболее эффективных мер защиты металлов от коррозии.

Если же посмотреть на эту операцию с более общей точки зрения, то можно сказать, что здесь мы имеем дело с одним из конкретных случаев борьбы с коррозией с помощью металлических покрытий. Этот способ входит в многочисленную группу, объединенную общим подходом, связанным с изменением условий контакта металла со средой. Кроме металлических покрытий, в эту группу входят: изоляция металла от среды, нанесение лаков и красок, пассивация поверхности, различные виды электрохимической защиты, ионная обработка поверхности.

Металл на металл

Металлические покрытия применяются главным образом для защиты от атмосферной коррозии. При этом различают два случая. Один — когда у металла-покрытия потенциал более положителен, чем у металла-основы, второй — когда, наоборот, у металла-основы потенциал положительнее, чем у металла-покрытия. Механизм защитного действия в этих двух случаях различен.

В первом варианте металл-покрытие подбирают так, чтобы он практически не корродировал в условиях эксплуатации. И покрытие служит верой и правдой до тех пор, пока по каким-то причинам (чаще всего случайным) не нарушится его целостность. Но стоит появиться в нем сквозным царапинам или выбоинам, и из противокоррозионного щита оно превращается в оружие самой коррозии. Дело в том, что образующиеся в результате механического повреждения гальванические пары «защищаемый металл — покрытие» работают таким образом, что интенсивной коррозии подвергается как раз защищаемый металл, а вся неповрежденная поверхность покрытия работает как катод — основному ме-

таллу в месте повреждения достается трагическая судьба заклепок яхты «Зов моря». Этой опасностью часто сознательно пренебрегают, надеясь, что при эксплуатации покрытия к нему будут относиться достаточно аккуратно. Дополнительным стимулом для применения подобных покрытий является получающийся при этом декоративный эффект, ибо в качестве металла-покрытия используют хром, никель, серебро, а в особых случаях и золото.

Во втором случае покрытие более «приспособлено» для тех работ, когда возможны «механические трения». При возникновении царапин и других нарушений целостности покрытия образуется гальваническая пара, анодом которой является металл-покрытие. Он начинает разрушаться, сохраняя поверхность защищаемого металла. Так ведет себя, например, цинк, покрывающий листы жести. Оцинкованное железо — весьма распространенный конструкционный материал, применяемый, в частности, и для изготовления бытового инвентаря. Но, понимая смысл защитного действия этого покрытия — ядовитые ионы цинка переходят в раствор, — читатель не станет сам в туристическом походе готовить пищу в оцинкованном ведре и другим отсоветует.

Есть и другие средства изоляции металла от среды. С этой целью между металлом и коррозионной средой помещают материал, который в гораздо меньшей степени подвергается разрушению.

Изоляция и покрытия

Специальным термином «изоляция» пользуются тогда, когда говорят о способе защиты определенными материалами — резиной, кислотоупорным бетоном, цементом и другими химически стойкими веществами. Широко известно гуммирование — покрытие слоем резины металлических емкостей для защиты их от действия кислот. До недавнего времени этот метод применялся и при транспортировке агрессивных жидкостей, и в промышленности; однако в последнее время резина все больше вытесняется более дешевыми и стойкими полимерными материалами. Кислотоупорный кирпич, бетон и цемент используются для футеровки больших аппаратов химической промышленности, например в сернокислотной производстве.

Очень важным способом изоляции металла от окружающей среды является эмалирование. Слово «эмаль» происходит от франкского *smeltan* — плавить. Происхождение такого названия очевидно. Эмаль — это «горячее» покрытие, получаемое обжигом при температуре 550—1600 °С. Различают грунтовые и покровные эмали. Грунтовые предназначены для сцепления с металлом и образования подслоя, на который в дальнейшем должна быть нанесена покровная эмаль. В состав грунтовой эмали входят многие компоненты. Обычно она содержит оксид кремния (50—60 %), оксиды алюминия (2—8 %), кальция (4—10 %), натрия (12—30 %), борный ангидрид (до 30 %), фтор (7—9 %) и некоторые другие вещества. Покровная эмаль состоит из тех же компонентов, но, кроме того, в нее добавляют сурьмяный ангидрид до 8 %, оксид циркония до 15 %, оксид титана 16—17 % и цветообразующие ингредиенты. Есть специальные кислотостойкие эмали, есть щелочестойкие, жаростойкие. Обычно бытовые эмали, широко используемые для изготовления домашней посуды, легко выдерживают варку варенья из самого кислого крыжовника.

Кроме великолепных защитных свойств, эмали обладают уникальными художественными возможностями. Богатство и сочность красок, блеск, сохраняющийся веками,— все это привело к тому, что благородное искусство финифти занимает почетное место среди других прикладных искусств.

К этой же группе защитных средств относятся и различные смазки, наносимые на поверхность. Из-за своей простоты этот метод нашел широкое практическое применение. Десятки и сотни различных марок защитных и консервационных масел и смазок выпускает современная промышленность.

Близким по характеру защитных свойств является способ защиты от коррозии нанесением лаков и красок. Всю глубину и важность проблем, связанных с лакокрасочными покрытиями, трудно переоценить. Химическая промышленность выпускает более 2 тыс. наименований лакокрасочных материалов и большое количество составов для подготовки поверхности к окраске. А красятся едва ли не 80 % изделий, которыми пользуется современная цивилизация! Космические корабли и велосипеды, атомоходы и детские игрушки, сверхзвуковые самолеты и садовый инвентарь, атомные реакторы и

радиаторы парового отопления — всего не перечислишь. Производство красок — одно из древнейших направлений химической технологии. Правда, возникновение и развитие лакокрасочной промышленности вначале не связывалось с защитой металлов. Однако со временем осознание защитного действия красок привело к тому, что сейчас значительная часть лакокрасочной продукции используется именно в целях борьбы с коррозией.

Высокая популярность этого способа защиты металлов объясняется удачным сочетанием необходимых для защиты от ржавления свойств — водоотталкивания и газонепроницаемости — с высокой технологичностью. Не последнюю роль играет и эстетический фактор. Окраска транспортных средств: автомобилей, железнодорожных вагонов, речных и морских судов наряду с высокой коррозиоустойчивостью должна придавать объекту и приятный для взгляда вид. Здесь специалисты по лакокрасочным покрытиям оказываются как бы между Сциллой и Харибдой. С одной стороны, необходимо обеспечить плотность покрытия и высокие антикоррозионные качества объекта, с другой — не сделать его безрадостного «туалетно-денежного» цвета, как одеяло в богадельне. Согласитесь, что самые лучшие противокоррозионные качества окажутся ненужными, если легковые автомобили потеряют хотя бы половину своей яркой красочности, обретенной в последние годы.

Нужно иметь в виду, что под покрытием подразумевается не один слой краски, а по крайней мере три — грунтовочный, промежуточный и покрывной. Такие покрытия сохраняют свои защитные качества очень долго. Отмечено, что в отдельных случаях срок их службы превышал 40 лет. Многослойность и высокое качество покрытия являются необходимым условием для удлинения срока его защитной деятельности. Не менее важную роль в этом вопросе играет и качество поверхности, подвергаемой окраске. Она должна быть чистой и однородной, желательно фосфатированной или хроматированной. В противном случае окраску, возможно, придется повторять каждые полгода. Целые научно-исследовательские институты занимаются отработкой методов и аппаратуры для подготовки металла к окраске.

Главная же задача состоит в том, чтобы создать непроницаемую для коррозионных агентов пленку на по-

поверхности защищаемого металла. С давних времен в качестве пленкообразующих использовали растительные масла: льняное, тунговое, касторовое и некоторые другие. Потребность в маслах растет из года в год. Химики для решения этой проблемы предложили целый спектр пленкообразующих: меламино-алкидные и акриловые (атмосферостойкие покрытия), эпоксидные (водостойкие), перхлорвиниловые (химически стойкие), кремнийорганические (термостойкие). Вместе с полезными свойствами всем им, к сожалению, присуще одно общее, не облегчающее нашу жизнь качество: под действием ультрафиолетовых лучей солнечного света в них протекают процессы фотоокисления полимеров. А фотоокисление — это разрыв связей, разрушение пленки.

К тому же любые лакокрасочные покрытия неизбежно влагопроницаемы. Разумеется, в разной степени. Поэтому рано или поздно влага под покрытием появляется, и начинается процесс коррозии «изнутри», сопровождающийся разрушением самого покрытия. Для замедления этого процесса в некоторых случаях служат пигменты. Так, хроматы способствуют пассивации металла, густая затертая цинковая пыль в грунтовочном слое действует аналогично цинковому защитному покрытию.

Кроме пигментов, главным образом ответственных за цвет покрытия, в его состав входят смолы, органические растворители, пластификаторы, стабилизаторы и отвердители. И если учесть, что от каждой группы веществ в состав краски могут «командироваться» по несколько представителей, не вызовет удивления тот факт, что композиция покрытия содержит в общем случае более десятка слагаемых.

Очень важной проблемой, стоящей перед исследователями в области лакокрасочных покрытий, является определение срока защитного действия покрытия. Очевидный путь ее решения — нанести покрытие, поместить образец в интересующую среду и посмотреть, что с ним будет происходить. Это очень надежно, но и очень долго. Вот почему столь интенсивно развиваются сейчас исследования по прогнозированию поведения покрытия. Уже разработан метод предсказания декоративных качеств покрытия в будущем по начальному участку изменения кривой его блеска.

Ломоносов и Дэви — против коррозии

Открытие следующего пути защиты металла относится к XVIII в. и связано с именем М. В. Ломоносова. В своей «Диссертации о действии химических растворителей вообще» в § 34 он писал: «При употреблении достаточно крепкого селитряного спирта для растворения металла растворение быстро кончается, так как растворитель перестает действовать». Это был первый научно описанный факт пассивации металлов под действием кислот-окислителей (селитряный спирт — азотная кислота). Иногда открытие этого явления приписывают Дж. Кейру, однако его работа появилась в 1790 г., тогда как диссертация Ломоносова была написана не позже 1746 г.

О пассивации мы уже говорили. Это перевод поверхностного слоя металла из активного состояния в пассивное, чем и достигается коррозионная устойчивость. Вызвать пассивацию можно разными способами. Например, легированием. Как этому способствует хром, вы уже знаете. Другое открытие, официально зарегистрированное в Государственном комитете по делам изобретений и открытий (диплом № 116 от 3 декабря 1972 г.), — «Явление самопассивирования металлов и сплавов, легированных электроположительными металлами» — сделали в 1948 г. Н. Д. Томашов и Г. П. Чернова. Явление несколько неожиданное. При добавлении к железу, титану или хрому таких благородных металлов, как палладий, платина, рутений, уменьшается торможение катодной реакции, что чаще всего ведет к увеличению скорости коррозии. Однако в определенных условиях именно благодаря этому потенциал поверхности достигает потенциала пассивации, и тогда, как мы уже говорили, происходит поверхностный процесс «разрушения» молекул воды: кислород накрепко связывается с металлом, образуя защитную пленку, а ионы водорода уходят в раствор. Наступает пассивация.

Кроме того, пассивацию можно вызвать воздействием некоторых сильных окислителей. Один из них нам известен — это крепкая азотная кислота. Аналогичным действием обладают перекиси водорода, крепкие серная и фосфорная кислоты. Они и используются в практике для защитной обработки металлов.

Интересную возможность пассивации предложили

использовать академик Я. Колотыркин с сотрудниками. Идея сводилась к тому, что обработка воды для атомного реактора с контуром из нержавеющей стали должна заключаться не в удалении кислорода, а в «накислороживании» под значительным давлением, для чего достаточно в расширительном баке вместо азотной «подушки» поддерживать кислородную.

Хотя пассивация — один из многих способов защиты металлов, но, оценивая ее место в дружной бригаде «коррозионных пожарных», можно согласиться с мнением специалистов, что это удивительное явление, без которого немыслима современная промышленность.

Прежде чем перейти к следующему роду антикоррозионного оружия, совершим небольшой экскурс в военноморскую историю.

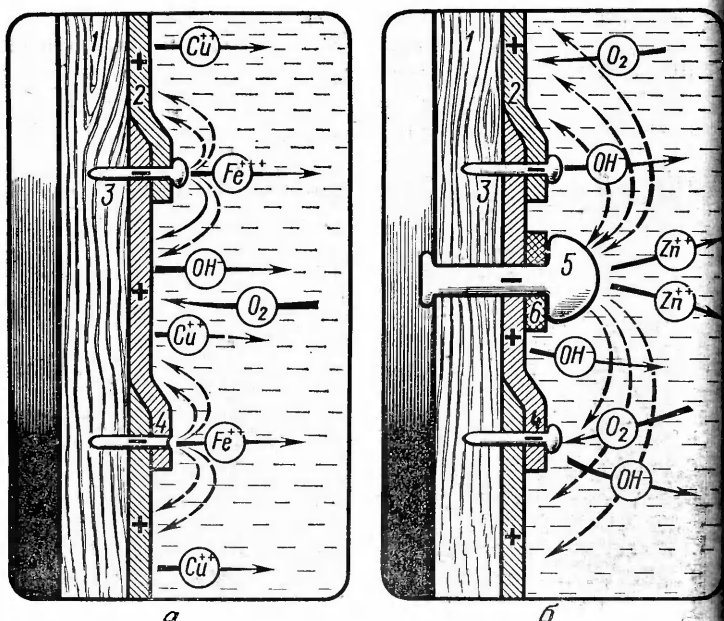
1824 г. Добрая старая Англия, владычица морей. Могущество и стабильность. Но... Представители военноморского флота, обеспокоенные быстрым разрушением медной обшивки кораблей, обратились к президенту Лондонского Королевского Общества сэру Г. Дэви с просьбой дать рекомендации по борьбе с этим злом. Дэви, разумеется, откликнулся на просьбу моряков и дал совет. Однако реализация этого совета выявила, как казалось, полную непрактичность метода Дэви. Суда действительно перестали корродировать, но катастрофическое обрастание их корпусов морскими моллюсками



привело к значительному ухудшению подвижности и маневренности. Неудача сильно расстроила Дэви.

Год 1854-й. В Европе и в Азии гремят военные громы. 28 марта союзные державы (Англия и Франция) объявили войну России. В это же лето объединенный флот союзников под командованием адмирала Непира начал военные действия на Балтике. Вот как описывает театр военных действий «Военная энциклопедия»: «Шхерные районы являются наиболее трудными в навигационном отношении. Малодоступные берега, множество подводных опасностей, малая глубина проливов, соединяющих море с его заливами, делают плавание по ним очень трудным». Добавьте к тому же великолепную систему русских минных заграждений, и вы поймете, почему адмирал Непир не смог выполнить своих обещаний и взять Кронштадт. В Англию были возвращены не сделавшие ни единого выстрела линкор «Мерлин», фрегат

Процессы на границе «борт корабля — вода»: а — без использования защиты; б — с использованием протекторной защиты; 1 — деревянный корпус; 2, 4 — металлическая обшивка; 3 — крепежный гвоздь; 5 — цинковый протектор; 6 — прокладка

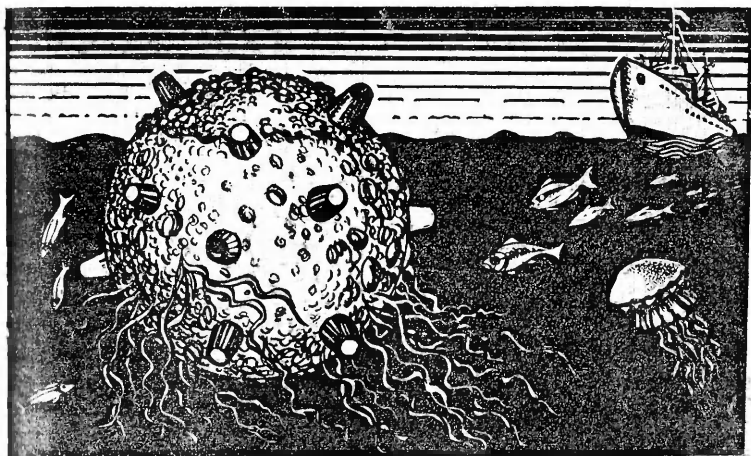


«Файр Флай» и пароходы «Вульчур» и «Бульдог», подорвавшиеся на минах.

Но не только море было опасно плавучими минами, но и минам было опасно море. Коррозия приводила к тому, что мины либо взрывались, когда для этого не было никакой военной необходимости, либо, наоборот, не взрывались, когда эта надобность становилась острой. И теперь, уже по инициативе русского электрохимика Б. Якоби, для защиты мин от коррозии в морской воде был применен (и с успехом!) метод Дэви.

В чем же состоит суть этого метода? Дэви, прекрасно знавший современное ему состояние электротехники, для коррозионной защиты решил использовать явление, знакомое всякому, кто работал с вольтовым столбом. Медная или серебряная пластинка при прохождении тока абсолютно не корродировала, зато цинковая усиленно разрушалась. Вот Дэви и предложил специально создавать некое подобие вольтова столба: к медной обшивке кораблей крепить цинковые или железные пластинки. Морская вода замыкает «контакты» этой необычной батареи, по ней течет ток, в результате корпус корабля почти абсолютно защищен от коррозии и нужно только время от времени менять разрушающиеся пластины — накладки, за которыми в русском языке закрепился термин «протекторы».

Почему же эта превосходная идея при практической реализации дала столь плачевные результаты? Дело в



том, что по принципу «нет худа без добра» коррозия обшивки приносила судам и несомненную пользу. Теперь хорошо известно, что ионы меди весьма ядовиты для живых организмов. И морские растения, и животные, которые прирастают к днищам деревянных и стальных кораблей,— не исключение. От корродирующей медной обшивки ионы меди их отпугивали. Коррозия спасала от обрастания. Электрохимическая же защита меди по методу Дэви оказалась столь совершенной, что медная обшивка стала очень удобным и безопасным... жилищем для морских животных и растений! Борода из баянусов и их сожителей разрасталась так быстро, что корабль резко терял ход. Избавившись от опасностей коррозии, судно лишилось профилактического средства против обрастания. Вместе с водой был выплеснут и ребенок.

Когда же вставал вопрос об избавлении от коррозии морских мин, обрастание перестало быть помехой. Мина не клипер, и хорошие ходовые качества ей ни к чему. Более того — обрастание играет даже положительную роль, если рассматривать его как естественное средство маскировки.

А вот отрывок из патента немецкого изобретателя А. Рорбаха (приоритет от 8 апреля 1924 г.): «Способ предохранения от окисления металлических приборов, укрепленных на дюралюминиевых поверхностях летательных аппаратов, отличающийся тем, что между приборами и дюралюминиевой поверхностью прокладывают цинковую пластинку». Как видим, и в год столетнего юбилея изобретения Г. Дэви, оно не просто исправно служило людям, но и завоевывало все новые и новые позиции на самом переднем крае технического прогресса.

«Просто приятная дама» и «дама, приятная во всех отношениях»

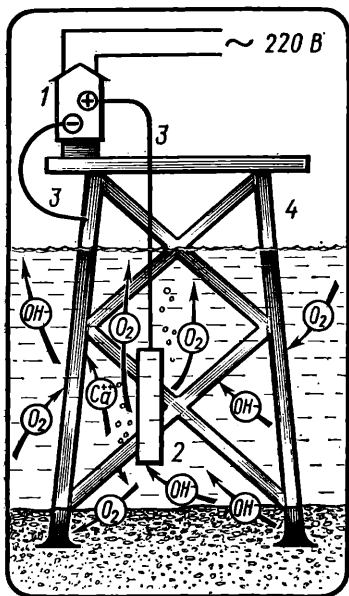
Одним из недостатков протекторной защиты является необходимость периодической замены протекторов в связи с разрушением «при исполнении служебных обязанностей». Конечно, эта замена — операция несложная да и не столь частая. Тем не менее иногда она неудобна. Такого недостатка лишена катодная защита с внешним источником постоянного тока. При этом анод делают из

малоразрушающихся материалов (графит, ферросилид, платинированный титан), так что при осуществлении этого способа ни один из электродов заметно не корродирует.

Кажется, идея ясна. Но до тех пор пока она не будет многократно опробована, пока не будут изучены все существующие в данных условиях аспекты явления, ожидать хороших результатов в практическом ее использовании трудно. Вот что писал в 1925 г. австрийский изобретатель В. Тальгофер: «Известен ряд способов, при которых для защиты котлов и тому подобной аппаратуры от отложения котельного камня, разъедания и пр. пользуются с большим или меньшим успехом пропусканием постоянного электрического тока через металлические поверхности». Заметим себе: «с большим или меньшим успехом...» И чем более подробно изучали явление, тем большим был успех. Как же представляют себе механизм катодной защиты сегодня?

Снова обратимся к аналогии. Представим себе систему катодной защиты в виде круга кровообращения. Роль сердца играет источник тока. Артериальная ветвь: источник тока — катод; венозная ветвь: анод — источник тока. При этом очевидно, что «сердце» как бы нагнетает электроны в катод (а он и есть защищаемая конструкция). Благодаря изобилию электронов на катоде «запасы» окислителя в прикатодном пространстве быстро исчерпываются. Концентрация активно взаимодействующего с электронами окислителя в этом пространстве падает, а его подвод к катоду

Схема катодной защиты с внешним источником тока: 1 — выпрямитель и источник постоянного тока; 2 — нерастворимый анод; 3 — соединительные провода; 4 — защищаемая конструкция



обычно затруднен медленностью процессов диффузии из глубины раствора к катодной поверхности. Это явление (называемое, напомним, концентрационной поляризацией) позволяет сделать электродный потенциал настолько отрицательным, что коррозия практически прекращается. Теперь окислитель получает электроны не из материала анода (что вело к его коррозионному разрушению), а из самой коррозионной среды, откуда они извлекаются в нерастворимый анод за счет энергии источника тока.

Катодную защиту сопровождают интересные явления в коррозионной среде. Если она содержит воду (а именно так в большинстве случаев и бывает), то катодная защита становится замкнутой системой, которая не потребляет ни грамма кислорода из атмосферы и не сбрасывает в нее никаких отходов! На аноде идет процесс выделения кислорода, при этом расходуются ионы гидроксидов. А на катоде из такого же количества кислорода образуются ионы гидроксидов. Процесс строго сбалансирован. Более того, с помощью катодной защиты можно обезвредить даже чужие огрехи. Плохо спроектированные и неоптимально эксплуатируемые электрические сети и системы служат источником блуждающих токов, которые иногда вызывают катастрофическое анодное растворение (электрокоррозию) подземного оборудования. При хорошей катодной защите эти токи не страшны. Можно сказать, что катодная защита — это тот, к сожалению очень редкий, случай безотходной технологии, о которой только мечтают инженеры, занятые в других областях химии.

Природа, по всей видимости, выдала человеку аванс, надеясь, что это поможет ему в дальнейшем найти самостоятельные разумные решения вопросов взаимопонимания с окружающей средой.

Если назвать катодную защиту «просто приятной дамой», а затем сделать все по методу «наоборот», т. е. подключить защищаемую конструкцию к «плюсу» источника тока, то тут перед нами может оказаться «дама, приятная во всех отношениях». В отличие от гоголевской она имеет имя. Это анодная защита, при которой в уже описанной системе «кровообращения» «сердце» «отсасывает» электроны из защищаемой конструкции. Вспомним снова о пассивации и посмотрим, что происходит при увеличении мощности «сердца» — воз-

растании потенциала. Сначала, действительно, поток электронов, уходящих с поверхности в глубь металла, а следовательно, и коррозионный ток, растет — молекулы воды все энергичнее атакуют атомы металла и уводят их в раствор. Но вот отвод электронов становится столь интенсивным, а их недостаток у поверхностных атомов металла столь большим, что эти атомы начинают отбирать электроны у молекул воды. Молекулы прилипают к поверхности металла, отдают ему по два своих электрона и, сбросив по два протона в раствор, превращаются в атомы кислорода, которые, образуя с металлом поверхностный оксид, «блокируют» всю «систему кровообращения». Коррозионный ток резко падает, и наступает состояние пассивации, с которым мы уже неоднократно встречались.

Почему же анодная защита является не «просто приятной дамой», а «дамой, приятной во всех отношениях»? Хотя не принято публично обсуждать достоинства и недостатки благополучно здравствующих дам, рискнем все же отметить, что при анодной защите плотность защитного тока обычно гораздо ниже, чем при катодной, а защищаемому металлу не грозит наводороживание. Главное же, ее можно применять в таких химически агрессивных средах, где никакого катодного тока не хватит, чтобы обеспечить электронами все нуждающиеся в этом ионы водорода и другие окислители (например, в концентрированных кислотах). Это преимущество особенно важно в химической промышленности. Вот почему анодная защита занимает в ее антикоррозионных мероприятиях все более заметное место.

На Северодонецком химико-металлургическом комбинате разработали жидкое азотное удобрение. Что касается его агротехнических свойств, то они выше всяких похвал. Но коррозионная активность! Хранилища и цистерны корродируют со скоростью 2—3 мм в год. Решили применить анодную защиту. Залили удобрения, включили защиту и стали ждать. Год сочли достаточным сроком для проведения опыта.

Вот что рассказывает один из руководителей эксперимента доктор технических наук В. С. Кузуб: «Когда испытания закончили, хранилище разрезали для всеобщего обозрения. Эффект был потрясающий. В хранилище без защиты продукт был бурый от загрязнений, в хранилище под защитой — бесцветный. Защита снизила

скорость коррозии в 6000 раз — с 2 до 0,0003 миллиметра в год, полностью устранила разрушения по сварным швам».

Анодная защита применяется в производстве серной кислоты и минеральных удобрений, заменяет тяжелую футеровку и предотвращает локальные виды коррозии. Она позволяет не только защитить новое, но и продлить срок службы старого, уже давно работающего оборудования. И думается, с течением времени список объектов, «опекаемых» анодной защитой, будет постоянно расти.

Солнечный ветер

Принципиально новый вид защиты от коррозии — с большим будущим! — был открыт совсем недавно. Непосредственно этому предшествовал запуск советской автоматической станции «Луна-16» в сентябре 1970 г. По словам директора радиофизической обсерватории Джодрел-Бэнк (Англия) профессора Бернарда Ловелла, задача, выполненная «Луной-16», была настоящей революцией в деле освоения космоса. Через месяц после мягкой посадки аппарата на Землю в московском Доме ученых выступил академик А. П. Виноградов. Из множества интересных фактов, о которых он рассказал, применительно к теме данной книги особенно любопытны свойства вещества, извлеченного из межпланетной «посылки».

«...Частицы металлического железа встречаются изредка как в форме отдельных осколков, по-видимому, железных метеоритов, так и в виде мелких включений в брекчии и спеки. Они определяют основные магнитные свойства лунного реголита», — сказал об этом академик.

Первоначальные исследования проводили в атмосфере инертного газа гелия, исключавшего возможность изменения состава грунта за счет его взаимодействия с элементами земной атмосферы (главным образом с кислородом и парами воды). Поэтому на обнаруженные частицы железа особого внимания не обратили. Когда же подошел этап исследований грунта в условиях земной атмосферы, возникли сомнения: а не сгорят ли частицы лунного железа, ведь они имеют такие малые размеры, что, согласно господствовавшим тогда взглядам, должны вступить в бурную реакцию с кислородом воздуха? Должны были, но... не вступили!

И это стало началом открытия. Железо, этот вечно страдающий от коррозии металл, вдруг повел себя совершенно неожиданно, он как будто взбунтовался против всех химических законов. Лунное железо не желало окисляться! И не только кислородом воздуха, но даже и специально подобранными для этой цели составами. В чем дело? Какие из лунных факторов могли так изменить привычный характер поведения знакомого железа? Температура? Вакуум? Малое тяготение? Нет, нет и нет!

И тут пришла идея: солнечный ветер! Это словосочетание — не плод работы журналистов, пишущих на космические темы. Это строгий научный термин, означающий поток заряженных частиц, постоянно излучаемых Солнцем в космическое пространство. Он содержит главным образом протоны и электроны, но присутствуют в нем и ядра гелия. Он довольно плотен — от 50 до 500 миллионов частиц проходят через квадратный сантиметр в секунду в районе орбиты Земли. Именно он, как выяснилось в результате кропотливых исследований, и является главным виновником чудесной трансформации железа.

Под действием солнечного ветра, проникающего на глубину всего 0,1 мкм, из этого тончайшего слоя удаляется кислород (в контрольных экспериментах его концентрация падала в 20 раз!), а на поверхности образуется пленка полимеризованных углеводов, чрезвычайно хорошо сцепленная с поверхностью. (Этот факт был подтвержден работами зарубежных авторов — Коллинза, О'Коннели, Перкинса и других.) Таким образом получается металл, поверхность которого спокойно противостоит воздействию паров смеси соляной и азотной кислот. И подобную обработку можно проводить и в земных условиях!

Полученные данные оказались настолько важными и неожиданными, что 15 ноября 1979 г. Государственный комитет по делам изобретений и открытий зарегистрировал открытие: «Свойство неокисляемости ультрадисперсных форм простых веществ, например железа, титана, кремния, находящихся на поверхности космических тел, например лунного реголита». Открытие совершила большая группа советских ученых — сотрудников Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Института общей и неорганической химии

им. Н. С. Курнакова АН СССР, Института металлофизики АН УССР, Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР.

Кроме железа, титана и кремния, таким свойством обладает и алюминий. Это из уже открытого. Но ведь главная часть исследований — впереди, и, конечно же, список этот будет расширен, а практическое применение открытия будет реализовано в новом методе антикоррозионной обработки поверхности, который по аналогии с такими методами, как смазывание, легирование, можно, пожалуй, назвать «плазмированием», поскольку действующим началом солнечного ветра является плазма. Но для этого еще нужно много поработать. Может быть, и для вас, читатель, здесь найдется дело.

Мы рассказали о главных методах антикоррозионной борьбы. Они могут применяться как по отдельности, так и в различных комбинациях друг с другом. Арсенал достаточно богат, дело только за тем, чтобы активнее его использовать.



ГЛАВА III. НАПАДЕНИЕ

На Бережковской набережной, 24

В Москве по этому адресу хранится клад. Человек, который знает, как подойти к нему, может дать стране миллиарды рублей. Клад этот — Всесоюзная патентно-техническая библиотека. Научитесь пользоваться богатством, которое хранится на стеллажах в виде патентов и авторских свидетельств, и вы навсерьняка найдете именно тот ингибитор, именно ту легирующую добавку или лакокрасочное покрытие, которое поможет в борьбе с коррозией на вашем предприятии.

Утром от станции метро «Киевская» один за другим мчатся автобусы и троллейбусы к «острову сокровищ» на Бережковской набережной. От метро уезжают полными, а после остановки «Патентная библиотека» едут полупустыми. Здесь сходят и сотрудники, и первые ранние посетители библиотеки. Имейте при себе фотографию, справку с места работы, паспорт — и получайте читательский билет. Отныне вы свой, к вашим услугам испытанные лощманы-патентоведы, лощи — указатели классов и подклассов по интересующим вас отраслям техники, так что смело вступайте в «шхеры», на полках

которых сотни и тысячи источников информации по интересующему вас вопросу.

В больших шнурованных папках-«кассетах» хранятся пожелтевшие вкладыши привилегий, выданные еще царским правительством, описания к патентам, выданным в первые годы Советской власти, и к авторским свидетельствам последних лет. Все систематизировано, уложено по порядку и пронумеровано.

Нестареющая слава нержавеющих сплавов

Открываем наугад кассету, на корешке которой написано обозначение «С 22». «С» — это по международной классификации изобретений раздел, включающий в себя химию и металлургию, «22» — класс. Перед нами нержавеющие стали. Листаем описания к авторским свидетельствам на изобретения. Останавливаемся на одном из них, заявленном Центральным научно-исследовательским институтом черной металлургии им. И. П. Бардина, авторы изобретения Л. И. Посысаева, А. А. Бабаков и В. А. Петровская. С 22 с 39/22 — авторское свидетельство № 296446. Название изобретения «Нержавеющая сталь». Пропустив подробности описания, обращаемся прямо к формуле изобретения. Приведем ее полностью.

Нержавеющая сталь, содержащая углерод, железо, никель, молибден, отличающаяся тем, что с целью повышения стойкости против межкристаллитной коррозии в нее введен ниобий при следующем соотношении компонентов (%):

углерод	до 0,05
хром	20—22
никель	19—21
молибден	3—4
ниобий	0,3—0,8
примеси	
марганец	до 0,6
кремний	до 0,6
сера	до 0,02
фосфор	до 0,03
железо	остальное

Всего 0,3—0,8 % ниобия спасают сталь от зловредной межкристаллитной коррозии! Стало быть, эта нержавеющая сталь должна быть доступна широкому потребителю? К сожалению, пока что она не так уж дешева. Дело в том, что еще в 1930 г. во всем мире ниобия было в десятки тысяч раз меньше чем... золота! Производство этого металла было настолько сложным и трудоемким, что о его промышленном применении никто и не думал. Ведь для того, чтобы его получить, нужно было сначала обогатить руду, полученный концентрат сплавить с едким натром или содой, затем выщелачивать, пока не выпадет нерастворимый осадок гидроокиси ниобия и тантала, разделить эти два очень похожих металла, в результате чего получится пентаокись ниобия или его хлорид. Восстановлением этих соединений при высокой температуре можно получить порошкообразный ниобий, который прессуют под огромным давлением и спекают при температуре, достигающей 2350 °С. Так что, пока металлурги получали ниобий, им приходилось переживать танталовы муки! Но и тогда многие ученые видели, что ниобий может стать великолепной легирующей добавкой к стали. Его присадка к хромистой стали в количестве меньше одного процента улучшала ее пластичность, повышала антикоррозионные свойства. В нержавеющей стали ничтожное количество ниобия препятствует выделению карбида хрома по границам зерен, что и предохраняет металл от межкристаллитной коррозии.

Как это часто бывает, спрос рождает предложение. Вот уже несколько лет, как металлурги научились получать ниобий более простым и дешевым способом, при котором порошкообразный металл не спрессовывают и не спекают, прежде чем подать в печь, а прямо на порошок направляют мощный поток электронов, который сразу превращает его в капли ниобия, стекающие в бесконечный слиток, постоянно удаляемый из рабочей камеры электронно-лучевого устройства.

Мы переходим от одной полки к другой. Новые патенты, новые авторские свидетельства. Ученые ищут. Ищут такую добавку, которая бы при минимальном процентном содержании сделала металл более коррозионноустойчивым. Для чего? Никто не застрахован от несчастия. А запчастей к человеку, к сожалению, выпускать не научились. Вообще-то сделать их можно, но... организм отторгает от себя инородные тела,

а малейшее окисление вживленного сустава или вставленного в трубчатую кость стержня — это смерть. Вот здесь-то и нужен совершенно нержавеющий металл. И не так давно его изобрели. Это комохром. Он состоит из кобальта, хрома и молибдена. Комохром прекрасно уживается с тканями организма человека, и теперь хирурги получили целый набор «запчастей».

При изучении коррозионной стойкости металлов и сплавов в сильно коррозионных средах научными сотрудниками Института физической химии АН СССР была предложена легирующая добавка, снижающая скорость коррозии титана и нержавеющих сталей в сотни, а порой и в тысячи раз! А количество легирующей добавки — всего доли процента от веса металла. Этот «золотник» добавки спасает от разрушения тонны металла и продляет срок службы деталей очень ответственной аппаратуры. Но и буквально стоит этот «золотник» действительно дорого, ибо это палладий, металл платиновой группы, даже более редкий, чем сама платина. Так что в данном случае поговорка о цене золотника справедлива и в прямом, и в переносном смысле.

Технологи же, проектируя тот или иной узел аппарата из кислотоупорного материала, взвешают все «за» и «против» применения новой, легированной палладием хромистой стали и примут соответствующее решение. Но, как нам кажется, в этом выборе они не раз скажут себе: «Я не настолько богат, чтобы покупать дешевые вещи» — и скорее выберут несколько более дорогую, но надежную сталь, чем более дешевые, но менее надежные материалы.

Вообще говоря, к объемному легированию у технологов, а тем более у экономистов есть претензия. Она вызвана тем фактом, что 99 % металла за весь период эксплуатации изделия из него не будут нуждаться в свойствах, ради приобретения которых металл легировали. С точки зрения эксплуатации в большинстве случаев представляет интерес только поверхностный слой, подверженный и коррозионным, и механическим воздействиям. Целесообразнее грамотно выбрать покрытие, надежно защищающее металл в данных условиях (и химических и механических). Но это почти всегда трудно (с чем приходится мириться) и всегда более или менее рискованно (с чем иногда мириться нельзя!). А объемно легированный металл не боится даже таких травм, кото-

рые смертельны для любого покрытия, и спокойно переживает временное ужесточение коррозионной обстановки без ущерба для дальнейшей работы. А это особенно важно для некоторых специальных областей техники и технологии, где превыше всего ценится надежность работы изделия.

Так что же лучше: изменение свойств металла по всему объему или использование «поверхностных» средств? Что-то хорошо в одном методе, что-то — в другом. И в конечном счете решающее слово почти всегда принадлежит экономике. Правда, нельзя сбрасывать со счетов человеческий фактор. Каждый способ имеет своих энтузиастов, не жалеющих сил для улучшения «своего» метода. И легирование в этом смысле не является исключением.

Для склонения чаши весов в пользу легирования высказано много предложений. Вот один из путей, который обещает успех. Если суметь очень быстро охладить металл (очень быстро здесь означает действительно немалую скорость — порядка миллиона градусов в секунду), то он приобретает особую структуру, а точнее, не успевает приобрести никакой структуры и становится стеклообразным, или аморфным, телом. При этом оказывается, что количество легирующих металлов, придающих стали коррозионную стойкость, можно значительно уменьшить. Это и понятно: нет кристаллитов, но нет и слабых мест на их стыках — все гладкое, как стекло. Нет почвы для коррозии. Опыты полностью подтверждают такое предположение. Уже получены ленты из железа с добавками бора, фосфора и хрома, причем значительное снижение количества хрома не ухудшило коррозионной стойкости проволоки. Правда, у нового материала тоже есть определенные недостатки — он пока еще хрупок и может заменять нормальную нержавеющую сталь только до температуры 300 °С. При более высокой температуре начинается кристаллизация и стеклообразное состояние трансформируется в более естественное, кристаллическое. Со всеми неприятными для технолога последствиями.

Хорошо известно, что ликвация стали, т. е. структурная неоднородность, возникающая при кристаллизации, может кончиться усиленной коррозией стального изделия. Но, согласитесь, кончиться может только то, что когда-то началось.

Этот парадокс решили использовать ученые, предложившие новую технологию производства проката. Смысл ее сводится к тому, что при затвердевании мелких (20—50 мкм) капель стали ликвация просто не может начаться. Получение проката по этому способу, правда, несколько сложнее обычного. Сталь разбрызгивается на капли, которые охлаждаются газовым потоком. Образующиеся гранулы, не имеющие ликвации, спрессовывают в определенных формах, затем полученная заготовка подвергается спеканию в печи и из нее горячей отправляется в прокатку.

Прокатка обычная, а качество получаемых изделий много выше. Но это все средства улучшения объемных свойств стали, нацеленные на то, чтобы сталь выстояла против коррозии, как говорится, в чем мать-металлургия родила.

Вот тут-то и пришло время поговорить о том, как бы получше одеть только что родившийся слиток металла для того, чтобы уберечь его от ядовитого дыхания коррозии.

Известный писатель Евгений Пермяк в «Сказке о стране Терра-Ферро» рассказал о том, как в страну приехала знатная иностранка по имени Корро де Ржа. Она, как леденцы, сосала мечи и шпаги, приготавлила железную кашу из мелких звеньев панцирей, приправляла стальные кушанья чем-нибудь остреньким, например гвоздиками, и даже глотала топоры, выплевывая топорщица. Главный судья страны Терра-Ферро понял, что мадам Корро не кто иная как злая колдунья Ржавчина, и приказал посадить ее в стеклянную тюрьму.

Сказка ложь, да в ней намек. Стекло — вот что может противостоять ржавчине. Есть сплавы, цена которых за килограмм значительно дороже золота, но и они подвержены коррозии. Особенно сразу после того, как их слиток родится в высокотемпературной печи. Родная сестра ржавчины — окалина при охлаждении целыми скорлупами сваливается со слитка. А что если слиток еще до того, как его поверхность стала контактировать с атмосферой, погрузить в расплавленное стекло? Такую прозрачную «тюрьму» ржавчине не одолеть. Ну а когда нужно будет слиток подвергнуть дальнейшей обработке, стекло можно будет расплавить.

Именно так и поступают металлурги, когда им приходится иметь дело со сплавами, боящимися контакта с

кислородом воздуха. Парадоксально то, что кремний, от которого металлурги всегда старались избавиться, стал им верно служить. А что если его использовать не только для наружного покрытия слитка, а внедрить в саму структуру металла?

В лаборатории шведской фирмы «Зандвик» задались целью получить сплав, содержащий 14-й элемент таблицы Менделеева. По их расчетам, такой металл должен обладать высокой коррозионной стойкостью. Он нужен заводам нефтехимии, коксовальному производству, но особенно трубопрокатным предприятиям, выпускающим свою продукцию для нужд морских нефтяных промыслов.

Однако кремний хрупок. Как быть? Чтобы компенсировать это его свойство, аустенитную сталь легировали хромом (21 %), никелем (11 %), а также лантанидами (0,04 %). Это сочетание придало сплаву 253-МА хорошую обрабатываемость и устойчивость к щелочам, кислотам и морской воде.

Одной из наиболее перспективных добавок к нержавеющей сталям можно считать ванадий. Академик А. Е. Ферсман о нем сказал так: «...сказочны те силы, которые он придает железу и стали, вооружая их твердостью и прочностью, вязкостью и гибкостью...» Есть у него и еще прекрасные качества: он обладает великолепной коррозионной стойкостью, высокой температурой плавления и меньшим, чем у железа, удельным весом.

В начале века, когда во всем мире его было получено всего несколько тонн, он заявил о себе, как металл авиации. Во время империалистической войны для борьбы с самолетами противника французский ас Жорж Гинемер попросил конструктора Марка Биркигта вмонтировать в развал мотора «Испано-Сюиза» 8 ВЕ, имевшего по тем временам рекордную мощность в 235 л. с., тридцатисемимиллиметровую пушку. Просьба казалась настолько странной, что летчики всерьез стали беспокоиться за состояние здоровья Жоржа Гинемера, но он настаивал на своем. И вот Биркигт принялся за расчеты. Самолет Гинемера «СПАД» был и без того тяжел, пустым он весил 570 кг, а с вооружением 830 кг. Отказаться от обоих пулеметов в пользу пушки? Но тогда придется пожертвовать скорострельностью и после залпа оказаться безоружным перед «фоккерами» и «альбатросами» немцев. Значит, нужны и пушка, и пулемет.

Неразрешимую задачу помог решить все тот же ванадий. Легированная им сталь была прочнее и легче той, из которой обычно делали стволы. Из нее-то и была сделана пушка с неправдоподобно тонкими стенками ствола. Пушка Гинемера била картечью, разносившей в щепки немецкие самолеты. 53 победы числилось у Жоржа Гинемера к концу войны. А когда отгремели залпы, выяснилась одна любопытная деталь. Оказывается, еще в 1913 г. фирмой «Даймлер» была запатентована авиационная пушка, стрелявшая через полый вал редуктора винтомоторной установки! Но... патент пролежал без движения.

Послевоенный промышленный бум поднял роль ванадиевой стали очень высоко. Из нее стали делать броневые листы, матрицы для холодной штамповки, валки для прокатных станов и т. д. Английские, американские, французские металлурги горячо взялись за внедрение новой легирующей добавки, но немцы, слывшие большими доками в металлургии, к ванадию отнеслись скептически. Их приговор был суров: «Овчинка не стоит выделки». И им поверили. Только спустя значительное время выяснилось, что все дело было в том, что ванадия у них просто не было!

Конечно, сталь с добавками ванадия легче и прочнее обычной. Такую сталь использовали для изготовления лопаток газовых турбин двигателей современных самолетов. Но обнаружилось, что лопатки турбин быстро «худеют», к тому же обрастая «бородой»! С квадратного метра поверхности лопаток исчезало до 28 г металла в час! Подробные исследования позволили установить причину этого явления и предложить меры по борьбе с ним.

Дело в том, что в условиях избытка кислорода, присутствующего в топливно-воздушной смеси, ванадий легко окисляется, а его пятиокись, плавящаяся при 670 °С, прикипает к лопаткам и ускоряет процесс коррозии основного металла. Часто к врагу «внутреннему» идет на помощь враг «внешний». Некоторые сорта нефти содержат довольно много соединений ванадия, переходящих при перегонке в керосиновую фракцию, используемую в качестве горючего, а из него — на поверхность лопаток авиационных турбин. Для борьбы с «похуданием» лопаток турбин ванадий исключен из их состава. А для того чтобы вредная пятиокись не образовывалась

из примесей к керосину, в горючее добавляют специальные присадки, которые образуют с ванадием соединения, не прилипающие к лопаткам и «выметаемые» из двигателя газовым потоком.

У больших мостов, построенных целиком из металла, есть свои персональные маляры. Вся их жизнь проходит в нескончаемом поединке с коррозией. Начнет он красить мост с одной стороны, пока дойдет до другой, опять пора начинать окраску сызнова. Сизифов труд, да и только...

А что если сделать мост из нержавеющей стали? Пока что остановка здесь за ценой. Дешевле держать у моста целую бригаду маляров, чем построить его из нержавеющей стали. Хотя и здесь появилась одна новая возможность. Авиационный сплав, содержащий алюминий, магний, марганец, кремний и железо, по прочности может конкурировать со сталью, а весит в 3 раза меньше. Массовое изготовление таких мостов освоила финская фирма «Наккилан-Коонепайя». Пока что выпускаются мосты длиной пролета до 20 м. Но ведь пролетов может быть несколько. Главные же преимущества такого моста — легкость монтажа: ферма общим весом 1,8 т собирается на заводе и в готовом виде «мостовозом» доставляется к месту монтажа, где автокраном устанавливается на опоры. Ну и, конечно, коррозиоустойчивость.

Недавно и наши ученые получили нержавеющий сплав, в который входит алюминий. Получен он в Центральном научно-исследовательском институте черной металлургии им. И. П. Бардина. Его защитные свойства обусловлены наличием всего нескольких сотых процента алюминия и тысячных долей процента редкоземельных элементов. Однако сталь эта годится даже для работы в агрессивных сероводородных средах.

Все новые и новые сплавы для борьбы с коррозией изобретают ученые. Сотрудники Московского инженерно-физического института для защиты серебряно-цинковых батарей, токоведущие детали которых раньше приходилось защищать от коррозии очень дорогими сплавами, но зато имевшими очень малое электрическое сопротивление и хорошую паяемость, предложили новый — дешевый сплав. Его наносят на гайки и шины методом химического осаждения из электролита на основе никеля (73 %), меди (22 %) и фосфора (5 %). На детали наносится слой толщиной 12 мкм. Новый сплав при

отличных антикоррозионных показателях обладает и другими положительными свойствами: он увеличивает надежность и долговечность аккумуляторов и значительно снижает их себестоимость.

Так, постепенно мы от легирования металла, когда ради сопротивления поверхностной коррозии приходится создавать детали, на все 100 % состоящие из антикоррозионного материала, пришли к покрытию деталей всего лишь тонким антикоррозионным металлическим слоем. Но для того чтобы познакомиться с этим способом защиты, нам придется от стеллажей с описаниями к патентам и авторским свидетельствам на сплавы перейти к стеллажам, хранящим описания изобретений самых различных металлических покрытий.

Рабочий «пиджачок»

Покрытие одного металла тонким слоем другого применялось издревле. Археологи находят золоченые шлемы и панцири, эфесы мечей и украшения. Еще до нашей эры ювелиры заметили, что «серебряная вода» — ртуть может растворять различные металлы. При этом получают амальгамы. Например, можно растворить в ртути золото и полученной амальгамой золотить «через огонь» бронзовое или медное изделие. При нагревании ртуть из амальгамы улетучивается, а золото остается на поверхности металла в виде тонкого слоя. Способ этот очень вреден, и многие мастера предпочитали ему простое натирание изделия золотым порошком. Однако натирание слишком трудоемко. Это и перевешивало зачастую чашу весов в пользу амальгамы. Так более 100 кг золота было превращено в амальгаму для того, чтобы позолотить купол Исаакиевского собора, имевший диаметр около 26 м. Сначала листы меди, из которых делался купол, были тщательно подогнаны друг к другу, затем профилированы, отшлифованы, отполированы, очищены от жира и покрыты слоем амальгамы. После этого листы нагревали на обогреваемых древесным углем жаровнях до тех пор, пока на них не оставалось тончайшее золотое покрытие. Несмотря на все предосторожности, десятки людей, золотивших купол Исаакия, отравились и погибли.

Спасло тысячи человеческих жизней открытие гальванического золочения, основанного на осаждении золо-

та из жидкости, содержащей хлорное золото и цианистый калий. Сейчас уж давно перестали действовать патенты, выданные изобретателям первых гальванических ванн и способов антикоррозионных покрытий серебром, никелем и хромом. Трудно найти машиностроительный завод, на котором бы не было гальваники.

Вот рассказ о том, как удалось усовершенствовать этот процесс. На стальную деталь гальваническим методом накладывали слой меди, затем никеля и, наконец, хрома. После меднения деталь полировали до золотистого блеска, сдирали царапины, наплывы и другие тайные и явные признаки брака. Работа эта тяжелая и очень ответственная. Делать ее приходилось, а в некоторых случаях приходится делать и до сих пор, вручную. А нельзя ли отказаться от этого тяжелого и монотонного труда? Совет Экономической Взаимопомощи (СЭВ) предложил ученым социалистических стран решить эту проблему. Роль координатора по этой теме была поручена Институту физической химии Болгарской Академии наук. Долгая и дружная работа принесла наибольший успех болгарским ученым, создавшим свой, оригинальный рецепт блескообразующей добавки Б-72-11, эта аббревиатура расшифровывается просто: Болгария, 1972 г., 11-й вариант. Болгарская промышленность сейчас поставляет блескообразующую добавку во многие братские страны. Особенно большое внимание этому способу



уделили советские автомобилестроители. Когда выпуск легковых автомобилей был поставлен на конвейер, полировка бамперов, радиаторных решеток, дверных ручек и других деталей превратилась в операцию, требующую срочного автоматизирования.

На Автозаводе им. Ленинского комсомола (АЗЛК) взялись опробовать новый способ на практике. Блескообразователь сразу хорошо зарекомендовал себя. Раньше, когда детали для «москвичей» хромировали по старой технологии, приходилось держать специальную бригаду полировщиков, наводивших блеск на омедненные поверхности. Теперь их тяжелый ручной труд заменил блескообразователь. На автозаводах в Тольятти, Ижевске, Запорожье прижился блескообразователь Б-72-11, на который выдано авторское свидетельство НРБ. Теперь с участием Института химии и химической технологии АН Литовской ССР ведется дальнейшее совершенствование добавки.

А вот еще состав электролита для нанесения металлического покрытия: дицианоаурат калия (7—20 г/л), лимонная кислота (90—120 г/л), бензотриазол (1,2—6,0 г/л). Казалось бы, ничего особенного в названиях реагентов, но в результате электролиза получается весьма прочное... золотое покрытие!

Просматривая свои и зарубежные изобретения, можно увидеть, как дорогой золоченый камзол, который надевали на металл средневековые металлурги, изрядно подешевел и заменился никелевым, хромовым и цинковым «пиджачками». На Камышинском заводе, выпускающем оборудование для животноводческих ферм, применяется как гальваническое, так и горячее цинкование, при котором стальную корзину с деталями электротельфер опускает в емкость с расплавленным цинком. Несколько секунд выдержки — и детали покрыты слоем цинка, без которого оборудование животноводческих ферм очень быстро вышло бы из строя. Решетки, которыми ограждаются загон и стойла для животных, должны быть не только крепкими, но и коррозионно-устойчивыми, поэтому, как правило, их делают из оцинкованных труб, по таким же трубопроводам подается животным в автопоилки вода. Но до сих пор коррозия остается бичом животноводческих ферм. В совхозах и колхозах впору держать постоянные бригады слесарей, чтобы заменять приходящие в негодность трубы, из

которых собираются ограждения свинарников. Ведь эти животные склонны постоянно тереться о решетки стойла...

Еще более подвержены коррозии трубопроводные коммуникации животноводческих ферм. Стоки от ферм моментально разъедают трубопроводы. Их красят, укутывают всевозможными защитными одежками, однако спастись от коррозии трудно. Но, конечно, если стенка, скажем, стальной трубы, будет снабжена коррозионно-стойким покрытием, то будет несколько лучше. Однако трубы необходимо защищать не только изнутри, но и снаружи, может быть, даже в большей степени. Почвенная коррозия — большая лакомка по части труб! Итак, защищать надо. Но как? Существует много способов, но достаточно эффективного и недорогого найти долго не удавалось.

За разработку такого метода взялись специалисты из Украинского научно-исследовательского института специальных сталей, сплавов и ферросплавов. Они разработали методику и создали аппаратуру для диффузионной металлизации в вакууме.

При диффузии паров одного металла в кристаллическую решетку другого получается покрытие, чрезвычайно прочно связанное с металлом-основой. Однако при обычных условиях диффузия — процесс очень медленный. К тому же очень трудно получить достаточное количество паров металла, образующего защитный слой. Это связано с ничтожной испаряемостью металлов, служащих материалом для защитного покрытия. Для повышения эффективности процесса украинские ученые использовали два пути.

Во-первых, повысили температуру выше тысячи градусов, а во-вторых, поместили и испаряемый металл и защищаемую поверхность в вакуумную установку. Пройдя установку, тусклая труба покрывается высокохромистым слоем. Причем важным для практики является то обстоятельство, что для хромирования не нужен чистый хром, хорошие результаты дает использование феррохрома — продукта несравненно более доступного и дешевого.

Описанная технология хромирования труб — одна из разновидностей (весьма, правда, оригинальная) традиционной идеи диффузионной металлизации. Сегодня одежда для металла — это не роскошь, не золотой

придворный камзол, а рабочая спецовка. Одним таким весьма практичным «пиджачком» для металла является алюминиевое покрытие, которое обещает со временем вытеснить традиционную моду на цинкование.

Хорошее алюминиевое покрытие долговечнее цинкового, оно сообщает стали существенно бóльшую коррозионную стойкость и при этом совершенно нетоксично. Мало того, залежи цинка иссякают, а алюминия в природе куда больше, чем самого железа, так что его хватит и на одежду для каждого гвоздя и даже для канцелярской скрепки. Остается только спросить: по какому недосмотру при таких решающих преимуществах алюминия сталь все еще подвергают цинкованию?

Дело в том, что алюминиевую одежду не так-то легко изготовить. Как химический элемент алюминий значительно активнее цинка, а плавится он выше температуры красного каления. И длительного воздействия жидкого алюминия не выдерживают ни металлические, ни огнеупорные материалы. Все они либо довольно быстро растворяются в нем, либо теряют прочность. Поэтому классический способ горячего цинкования — купание изделия в ванне с расплавленным цинком — при простой замене цинка на алюминий превращается, увы, не в способ горячего алюминирования, а в способ горячего... разрушения ванны. И это лишь первая трудность, которую необходимо преодолеть приверженцам одевания погружением.

Осаждать алюминий гальванически из водных растворов, как осаждают цинк, и вовсе нельзя: у него слишком отрицательный электродный потенциал и вместо него с катода валом валит гораздо более легко выделяющийся водород.

Так что же? Прощай, «пиджак»? Разумеется, нет. Инженерных способов его одевания еще сколько угодно. Можно, например, поместить изделие в вакуумную камеру и, испаряя в ней алюминий, конденсировать его пары на изделии. Можно вместо паров самого алюминия использовать пары его более летучих соединений, которые, разлагаясь, будут выделять алюминий. Можно осаждать алюминий из смеси расплавленных солей или из некоторых органических растворителей, из которых на катоде не выделяется водород, и т. д. Все эти пути имеют свои достоинства и понемногу осваиваются. Но у всех у них есть один общий недостаток: в зависимости

от «роста» одеваемых изделий надо менять и габариты «одевальных» ванн или камер. А если изделие так велико, что ни в какие ворота не лезет?

Есть такой метод одевания, который, подобно малярной кисти, пригоден для изделий размером хоть с дом, хоть с кулак. Это метод электродуговой металлизации.

Суть способа в следующем. Две алюминиевые (или из другого защитного материала) проволоки подаются в пистолет-металлизатор. Проволоки служат электродами, между которыми создается электрическая дуга. Алюминий плавится, а мощная струя воздуха разбивает его на мельчайшие капли и переносит их на поверхность защищаемого изделия. Капли расплавленного металла ударяются о поверхность, расплющиваются и «намертво» привариваются к ней, а затем и друг к другу. Создается покрытие вроде многослойной пластинчатой кольчуги.

Просто? Теперь — да! Но чтобы получать «пиджачки» со Знаком качества и притом по сходной цене, пришлось решить великое множество вопросов, относящихся к конструкции, механизмам и материалам металлизаторов, оптимальным электрическим и пневматическим режимам его работы, конфигурациям сопел, их расстоянию от покрываемой поверхности, шагу и скорости движения вдоль нее и т. д.

Около 20 лет ученые и конструкторы ВНИИавтогенмаша доводили технологию процесса и конструкцию металлизаторов. Усилия затрачены не зря. После напыления алюминия стальной лист или прутки остаются коррозионностойкими в течение 50 лет! Изобретение оказалось настолько эффективным, что даже включено в СНиП (строительные нормы и правила)! Этот факт сам по себе показателен, но главное заключается в том, что строители теперь обязаны применять металлизаторы для защиты элементов конструкций от коррозии.

Существуют различные конструкции металлизаторов. Ручной ЭМ-14, стационарный ЭМ-15. Последний может распылить до 25 кг алюминия в час! Этого достаточно, чтобы 10 пог. м трубы диаметром почти 1,5 м покрыть защитной кольчугой толщиной до 200 мкм. Существенным достоинством металлизаторов является их транспортабельность и приспособленность к работе в любых условиях.

Насколько это важно, показывает такой пример. Затвор гидроэлектростанции весом 50 т каждые 5—6 лет

мощными подъемными сооружениями извлекается из воды, тщательно очищается и... красится. Разумеется, не для украшения подводного интерьера. Этот ответственный узел должен быть надежно защищен от ржавления, поскольку от нормального его функционирования зависят и жизни людские, и огромные материальные ценности. Если же для нанесения покрытия использовать металлизатор, то не потребуются извлекать этот нелегкий узел в течение 30 лет! В 5—6 раз снижается количество простоев гидросооружений, а это экономия немалых средств. Да и надежность значительно выше. Подтверждение тому — опыт эксплуатации конструкций Волжской ГЭС, опоры эстакад в Баку и Батуми. Вот зримое проявление научно-технического прогресса! И еще одна новинка. В марте 1983 г. Конаковский завод металлоконструкций впервые в мире освоил покрытие опор ЛЭП слоем алюминия. Серебристые вышки изменяют ландшафт наших просторов.

Красивая поппона железного коня

Автомобиль — не роскошь, а средство передвижения — кто станет с этим спорить? Но все же хотелось бы, чтобы он был чуть-чуть пороскошней. Хотя бы внешне. Насколько приятней стали улицы городов, после того как промышленность освоила выпуск красивых и разных автомобильных эмалей! Особенно это оценили те, кто помнит эмки и газики военного времени, окрашенные в буро-зеленый цвет хаки или размалеванные под древесную растительность. Камуфляж в ту пору был главной задачей покраски. Без него не выжить. А теперь, наоборот, чтобы уберечься в толчее городов, нужна такая окраска, которая была бы более заметна. Но не цвет сегодня решает, какая краска лучше для автомобиля, а ее антикоррозионные качества. Давайте заглянем на участок окраски кузова легкового автомобиля. Вот как предстал глазам журналиста О. Либкина этот процесс. Сначала замасленную поверхность протирают уайт-спиритом, удаляют раствором ржавчину (если она есть), обезжиривают, окуная и обливая, промывают, фосфатируют, моют технической водой, а затем деминерализованной, пропущенной через ионообменники (чтобы неже-

лательные соли не попали). Сушат... Грунтовка: не кистью и не распылителем — электрофорезом. Монтируют электроды так, чтобы грунт проник всюду, даже в скрытые сечения, и кузов, подвешенный на конвейере, погружается в глубь водорастворимого грунта, густо-красного, непрозрачного... Покрасневший кузов выныривает на поверхность, его орошают деминерализованной водой, дважды — проточной технической, опять деминерализованной, обдувают горячим воздухом, опять сушат — на конвейере в печи, охлаждают. Второй грунт — эпоксидный наносят в электростатическом поле. Потом следует герметизация соединений — мастикой на основе полиизобутилена. И еще одна мастика, противושумная — на днище. Теперь мокрая шлифовка грунта — вручную, пневматическим инструментом. Промывка, продувка, сушка. Герметизирующая мастика — на сварные швы пола, багажники, шумоизолирующие коврики на пол. Обдувка. Протирка марлей с невысыхающим лаком, чтобы подобрать все пылинки. И только потом — собственно окраска. Трижды покрывают кузов одной и той же меламино-алкидной эмалью, не давая ей подсохнуть. Мокрым по мокрому. Это не образ, а технологический термин. Потом кузов въезжает в камеру растекания, где поддерживают температуру около 40 °С. При такой температуре эмаль становится менее вязкой, а высохнуть не успевает, вот она и растекается по поверхности ровным слоем. После этого ее можно сушить в суровом режиме — 100 °С и более. Полчаса в сушке (все на том же конвейере), потом охлаждение, и дело, наконец, сделано. А что, в сущности, сделали? Постирали и покрасили металлическую рубашку автомобиля.

Дальше испытания. Их проводят следующим образом. На полностью обработанной и покрашенной поверхности процарапывают крест и образец помещают в камеру с соляным туманом. Испытания считаются успешными, если за 150 ч. пребывания в этой атмосфере коррозия не распространяется более, чем на 2 мм от креста. Есть и более требовательные испытания. В течение 300 ч.

Но что делать, если вдруг окажется, что дверца автомобиля проржавела? Пересматривать технологическую карту, искать, в чем причина? А тем временем недоброкачественные автомобили будут продолжать сходить с конвейера? Но пока что такого не случилось. Инжене-

ры-технологи и лаборанты скрупулезно следят за всем процессом изготовления автомобиля.

И здесь иногда краска начинает играть роль прямо противоположную своему основному назначению. Она не защищает металл, не покрывает его дефекты и возможные очаги будущей коррозии, а, наоборот, провоцирует, выявляет их. И здесь хорошо поработали изобретатели.

Вот их рекомендации: «Промойте бензином поверхность детали, вытрите насухо и нанесите на нее кистью или пульверизатором слой красящей жидкости. В течение 8—10 мин жидкость под действием капиллярных сил проникнет во все, даже самые мельчайшие трещины. Теперь нужно еще раз промыть деталь, только не бензином, а пятипроцентным содовым раствором, и вытереть. На сухую поверхность с помощью кисти или пульверизатора теперь наносится тонкий слой белой краски. Скоро вы увидите занятную картину. Вот по белой поверхности пробежала извилистая красная полоска, вот другая, от них, как ветви дерева, отделились тонкие штрихи». Картина, в стиле восточных акварелей, может быть действительно весьма красивой, однако радости обычно не вызывает. Ведь каждый «штрих», каждая извилинка — это микротрещина. Так что в данном случае чем хуже, тем лучше. Чем менее красивая картинка проявится, тем лучше качество проверяемой поверхности.

К существенным достоинствам способа нужно отнести его доступность и универсальность. Действительно, рецептура растворов весьма проста. Красный раствор — 15 г судана IV, разведенного в литре растворителя, состоящего из 80 % керосина и 20 % скипидара. Белый раствор — это 350 г мела, растворенного в литре жидкости, состоящей из 60 % воды и 40 % спирта. Такие растворы можно приготовить практически везде и использовать этот метод контроля в любых ремонтных мастерских, в полевых условиях и даже в море, на судах.

А вот еще один неожиданный ход мысли, связанный с окраской. Испокон века считалось, что принцип «Сначала изготвь, а уж потом покрась» является незыблемым. И действительно, всякая попытка нарушить этот принцип при существовавших методах обработки металла и имевшихся лакокрасочных материалах приводила к тому, что и защитные и эстетические качества покрытий в результате нарушения порядка обработки своди-

лись практически к нулю — растрескавшаяся, ободранная пленка с пятнами и потеками ржавчины на поверхности изделия. Но оказалось, что на современном уровне технологии «встать на голову» вполне возможно. И это даже приносит полезные приобретения. Операция окраски переходит из ведения машиностроителей к металлургам. А это значит, что металл, покрываемый слоем краски непосредственно после прокатки и сворачиваемый в рулон, защищается от коррозии практически в момент своего «рождения». Гораздо проще становятся и операции по изготовлению из него различных изделий, ибо отпадают такие проблемы, как, например, нетехнологичность какой-то формы детали в связи со сложностью ее окраски.

Появились такие составы красок, которые даже при гнутье, штамповке, вытяжке покрытого ими металла сохраняют сцепление с ним и свои защитные свойства!

Рассматривая общие проблемы коррозии, мы говорили о болезнях металлов. Так вот, оказывается, что не только характер болезней, но и способы лечения некоторых из них и у «венца творения» — человека, и у «бездушного» металла — общие. Действительно, когда мы случайно порежем палец, то первым делом разыскиваем в аптеке спиртовой раствор йода и обрабатываем кожу. Такая обработка предотвращает воспаление и распространение очага инфекции как вширь, так и вглубь. Такую же обработку поверхности металла предлагает производить изобретатель Б. П. Григорьев, но только не после того, как случится беда — появится порез, а до начала работ в опасной среде.

То, что баббитовые вкладыши подшипников работают в среде, постоянно угрожающей целостности их поверхности, думается, ни у кого не вызовет сомнений. Так вот, для увеличения их износостойкости и коррозионной стойкости изобретатель предлагает принять следующие меры. Новенький, еще не «обкатанный» вкладыш следует нагреть до 50—60 °С, смочить раствором йода в ацетоне, высушить и слегка отполировать сукном или мешковиной до восстановления металлического блеска. Цикл обработки повторяют дважды, после чего вкладыш смазывают горячим минеральным маслом и некоторое время выдерживают. Вот теперь он готов с честью выдержать удары судьбы.

Для разных «пациентов» способ «лечения до болезни» слегка различен. Так, например, для медных сплавов рекомендуется использовать раствор брома в глицерине. Но идея и здесь та же — поверхностный слой металла должен насытиться галогеном, прежде чем изделие подвергнется агрессивному воздействию.

К сожалению, йод — не универсальное лекарство. Есть случаи, когда он усиливает коррозию. Да и болеют не только сами металлы, но и их защитники — специальные покрытия. Всем известны отличные защитные качества эмалей. А знаете ли вы, как она «болеет»?

Надо полагать, что те, кто впервые увидел это, немало удивились. Следы этого удивления сохранились в техническом термине «рыбья чешуя», которым было решено назвать эту болезнь. Чешуя, создаваемая сеткой вздутий и трещинок в эмалевом покрытии, сильно досаждала технологам. Пораженная ею поверхность абсолютно беззащитна перед агрессивной средой, и, следовательно, изделие, на котором она появляется, — брак.

Причина этого явления известна: оно возникает тогда, когда поверхностный слой стали, на которую наносят эмаль, содержит углерод. При обжиге он выгорает, и выделяющиеся газы так «модифицируют» поверхность эмали, что кажется, будто она покрыта рыбьей чешуей. Для борьбы с этой болезнью обычно применяют профилактические меры — отжигают в течение 10—12 ч в особой защитной атмосфере то изделие, которое нужно покрыть эмалью. Это длительный и сложный процесс, значительно снижающий производительность труда. Чтобы избежать подобных недостатков, был предложен более эффективный способ профилактической подготовки металла под эмалирование. Суть его состоит в том, что поверхность, подлежащая эмалированию, подвергается диффузионному насыщению такими элементами, как фосфор, кремний, алюминий, медь, никель, бор, молибден, мышьяк и др. Образуя диффузионный слой глубиной всего в десятки микрон, они блокируют углерод и не позволяют ему «просочиться» к поверхности и сгореть с образованием газов. На стали 08КП, которую при 800 °С в течение 2 ч подвергали насыщению фосфором, получается эмалевое покрытие без сквозных пор и рыбьей чешуи.

Эмалирование — процесс длительный и сложный. Поэтому рекомендовать его следует далеко не всегда.

В некоторых случаях бывает достаточно покрыть изделие полимерной пленкой. До недавнего времени нанесение таких пленок тоже требовало значительных затрат.

Но вот появился новый способ получения металлополимерных покрытий, который позволил сократить технологический процесс до нескольких секунд, включая подготовительные операции. Само же покрытие «делается» за сотые доли секунды, поскольку ответственным исполнителем является взрыв. Причем взрыв особый. Ему не требуется пороховых зарядов, его «взрывчатка» абсолютно взрывобезопасна и доступна любому технологу.

Процесс нанесения покрытия на внутреннюю поверхность металлической втулки выглядит следующим образом. Берут металлическую проволочку диаметром около 0,5 мм, покрытую слоем полимера толщиной 0,25 мм. Проволочку вставляют внутрь втулки и подключают к источнику тока. Источник отрегулирован так, чтобы было возможно пропустить через проволочку импульс порядка 1000 А на квадратный миллиметр. При этом выделяется столько тепла, что проволочка нагревается до температуры, превышающей температуру сублимации металла, из которого она состоит. Металл, мгновенно превратившись в пар, взрывается. Полимерная оболочка ударной волной переносится на поверхность втулки и образует слой толщиной около 50 мкм. Сам металл проволочки очень равномерно распределяется по всей толщине покрытия. Слой получается однородным, с большой силой сцепления. Способ очень экономичен, сложного оборудования для него не нужно, а производительность очень высока.

**«Кто нам мешает,
тот нам поможет»**

Не секрет, что многие изобретения были предвосхищены в художественной литературе. Хрестоматийные примеры — Жюль Верн, Г. Уэллс, А. Толстой... Но то, как детально Л. Кэрроллу в его балладе «Папа Вильям» удалось предвидеть смысл авторского свидетельства № 120111, превосходит по проницательности всех великих фантастов! В одном из диалогов этой баллады сын обменивается с отцом следующими репликами:

— Ты старик,— продолжал любопытный юнец,—
Этот факт я отметил вначале.
Почему ж ты так ловко проделал, отец,
Троекратное сальто-мортале?
— В ранней юности,— сыну ответил старик,—
Натирался я мазью особой,
На два шиллинга банка — один золотник,
Вот, не купишь ли банку на пробу?

Ведь именно эту идею — использование специальных веществ, образующих пленку на поверхности деталей, не только время от времени проделывающих троекратные сальто-мортале, но, более того, постоянно вращающихся в агрессивных средах, использовали авторы способа защиты металлов от кавитационного разрушения. К сожалению, так же как и в балладе Кэрролла, средство это не универсально. Будучи честным человеком, папа Вильям предлагает сыну сначала попробовать действие мази. Авторы изобретения также предупреждают: их средство — не панацея. Оно, например, не может помочь гребным винтам. Но зато великолепно помогает вращающимся деталям жидкостных насосов. Суть его состоит в том, что в рабочую среду (например, в перекачиваемую жидкость) вводят специальные добавки, состав и количество которых авторы не скрывают. Пленкообразователем является диэтилдитиокарбонат натрия. Подслой образуют сосновые масла, октиловый спирт, хинолиновые основания, керосин и другие поверхностно-активные вещества. Для достижения защитного эффекта в поток нужно ввести лишь одну тысячную часть смеси этих веществ.

Все чаще и чаще разработчики антикоррозийных покрытий решаются встать на голову, подобно папе Вильяму. Воздействие не на технологическую аппаратуру для придания ей коррозиестойчивости, а на сам продукт становится весьма обычным делом. Даже в пищевой промышленности, где к обычным требованиям, предъявляемым к химической аппаратуре,— недопустимость засорения клапанов и трубопроводов — прибавляется еще и требование безвредности и даже съедобности употребляемых моющих средств. Синтезировать такое вещество удалось венгерским изобретателям из Будапештского объединения химзаводов. Предложенное ими вещество под названием «Мавебит» сейчас уже успешно

применяется в сгустителях на витаминных заводах. Обычно химическая аппаратура быстро засорялась растительными волокнами и отложениями белков, из-за чего приходилось останавливать производство, разбирать соединения, прочищать трубопроводы и т. д. «Мавебит» легко растворяет отложения, разлагает волокна и избавляет персонал от необходимости частой чистки аппаратуры. Главное же его свойство — он предохраняет металл от коррозии. Венгерское внешнеторговое объединение «Хемолимпекс» экспортирует «мавебит» во многие страны мира.

В известной кинокомедии «Кавказская пленница» при обсуждении способа умыкания невесты один из злоумышленников изрек: «Кто нам мешает, тот нам поможет». Для изобретателей попытаться обратить зло во благо давно уж стало первейшим правилом. Обычно, перед тем как покрасить какую-нибудь деталь, ее стараются как можно тщательнее отмыть от ржавчины. Для этого ее купают в щелочных и кислотных ваннах, чистят стальными щетками и шкуркой, наконец, отмывают чистой водой, сушат и грунтуют. Сотрудник кафедры химии Горьковского инженерно-строительного института В. А. Войтович предложил парадоксальный способ, по которому на заржавленную поверхность последовательно наносят два состава. В первый входит ортофосфорная кислота, желтая и красная кровяные соли. Во второй — эпоксидная смола с фурфуролацетонным мономером. Ржавчина как бы растворяется в этих составах и входит одним из компонентов в антикоррозийное покрытие.

Похожее средство придумали и ученые Варшавского института строительной техники. Их препарат «Кортанин» превращает ржавчину в плотный монолитный слой, крепко связанный с металлической поверхностью. Этот слой препятствует распространению коррозии и покрывает поверхность защитным слоем, напоминающим эмаль. «Кортанин» можно вводить и в состав красителей и использовать как подложку для краски. При этом грунтовать поверхность перед покраской вовсе не обязательно. Новый препарат включает в себя раствор галлодубильной кислоты и специальные присадки. Видимо, в ближайшее время он войдет в технику антикоррозийных покрытий. Им можно покрывать трубопроводы,

высоковольтные опоры, резервуары, строительные конструкции и... мосты.

Кстати, у того же Л. Кэрролла один из героев «Зеркала», Белый Рыцарь, высказывает тоже весьма парадоксальную идею антикоррозийной защиты мостов. Вот она:

...Бывает, выловлю в пруду
Коробочку конфет,
А то — среди холмов найду
Колеса для карет.
Путей немало в мире есть,
Чтоб как-нибудь прожить,
И мне позвольте в вашу честь
Стаканчик пропустить.
И только он закончил речь,
Пришла идея мне:
Как мост от ржавчины сберечь,
Сварив его в вине.

Вино — страшно агрессивный продукт. Металлические трубы, по которым его перекачивают на винных заводах, очень быстро ржавеют, и поэтому в последнее время их стали заменять стеклянными. Казалось бы, сам способ защиты мостов от ржавчины методом «виноварения» безумен, это все равно, что тушить пожар



взрывчаткой, хотя и это, возможно, не такой уж бред. Поэтому не будем спешить с наклейкой ярлыков.

Если бы еще лет 50 назад горожане увидели, как дворник посыпает солью дорогу, его бы отправили в сумасшедший дом. Дело в том, что в ту пору физический труд ценился значительно дешевле привозной соли и применение ее для снеготаяния было нецелесообразно. Ну а сейчас мы хоть и ругаемся, но все же миримся с посолкой снега. Вы уже знакомы с теоретическими основами электрохимической коррозии, и поэтому без подробных объяснений ясно, что смесь снега с солью — это чрезвычайно активный коррозионный агент. Но гололед в некоторых случаях опаснее, чем коррозия. Жизнь водителя — или ржавая дырка в кузове автомобиля? Дилемма именно такова. Правда, кроме дырки в кузове, повсеместное высыпание соли приводит к тому, что начинают усиленно корродировать подземные коммуникации, а их в современном городе огромное количество. И отчасти «благодаря» соли мы то тут, то там видим бригады рабочих, вооруженных отбойными молотками и вспарывающих асфальт для ликвидации аварии, вызванной коррозией. И для растений — деревьев, кустарников, цветов (от избытка которых мы в городах еще не страдаем) — посыпка хлористым натрием не самая лучшая подкормка. Так что изобретение и внедрение новых средств борьбы с гололедом — одна из актуальнейших задач. Но пока... Пока дороги продолжают посыпать солью, и именно по этим дорогам ездят автомобили.

Опять парадокс. Сами же люди солят дороги, создавая для транспорта условия, при которых он буквально горит на глазах, сами же борются с коррозией кузовов, придумывая специальные антикоррозийные покрытия их нижних поверхностей. И так во всех странах с холодным климатом. Ведь небольшого количества соли достаточно для того, чтобы избавиться от опасной ледяной корки, на которой машина перестает слушаться руля и тормоза и превращается в неуправляемый разрушительный снаряд.

Вот и решайте сами, отдать на растерзание ржавчине машину, или идти с открытыми глазами на неизбежные в гололед транспортные аварии и человеческие жертвы.

Среди английских патентов есть один (№ 1560784), который недавно был выдан У. Р. Грейсу из Коннекти-

кута. По мнению автора, поваренная соль, которой посыпают дорогу, не незаменима. Рассуждая логически, аналогом поваренной соли, хлористого натрия, можно считать нитрат кальция. Во всяком случае на снег и лед они действуют одинаково: заставляют таять при минусовой температуре. Разница только в том, что нитрат кальция значительно слабее разъедает металл автомобилей, чем наша домашняя и вполне съедобная поваренная соль.

По подсчетам автора, 10 т нитрата кальция избавят от гололеда километр шоссе с двусторонним движением.

Тайна

«метроостроевской» коррозии

Однако не только коррозия от «посолки» дорог вредит городскому хозяйству: соль разъедает дорожные покрытия, транспорт, инженерные коммуникации. Борются с коррозией сообща специалисты самых разных отраслей техники и науки.

При этом очень важно определить саму природу коррозии. Откуда она взялась, что послужило первопричиной ее возникновения? Ошибаться в этом нельзя. Коррозия жалости не знает. Если вы ждали ее от точки росы в теплообменной аппаратуре, а проглядели то, что воздухозаборный патрубок вентустановки был направлен на выбросную шахту гальванического участка, результат скажется мгновенно — оборудование выйдет из строя за считанные дни.

Враг часто приходит оттуда, откуда его совсем не ждали. Но и в таких случаях находятся надежные союзники. Кто бы мог подумать, что биологи смогут помочь там, где опытные специалисты по коррозии только разводили руками! Впрочем, не зря же некоторые ученые считают, что биология уже опережает физику на фронте научного наступления. А дело было так.

При прокладке новой линии метро в Киеве метростроители столкнулись с опасным и непонятным явлением. Фантастически быстро ржавело все, что в принципе могло ржаветь. Даже толстые железные болты за месяц «худели» вдвое, что, естественно, приводило к огромным трудностям при проходке и, что даже более

важно, могло привести к неприятностям при эксплуатации линии! Непосредственная причина коррозии обнаружилась быстро: грунтовые воды содержали огромное количество... серной кислоты! Ее концентрация была столь велика, что если бы можно было попробовать ее на вкус, она показалась бы в 2,5 раза кислее уксусной кислоты (если верить утверждениям некоторых физиологов о том, что вкусовые ощущения пропорциональны логарифму концентрации). Что же касается собственно концентрации ионов водорода в грунтовых водах, то она (уже без всяких предположений — точно!) оказалась в 300 раз выше, чем в той же уксусной кислоте. Но откуда бралось такое количество серной кислоты? Решить этот вопрос не могли. А поскольку не были известны источники кислоты, невозможно было и предложить надежные меры борьбы с этим стихийным бедствием. Строительство пришлось законсервировать. Уже начали подумывать о других вариантах трассы, а это грозило миллионными убытками. Вот тут на помощь и пришли микробиологи.

Анализ проб воды и грунта показали, что весь район прокладки трассы буквально кишит тионовыми бактериями. Их количество в образцах превышало уровень фона (в нескольких десятках метрах от трассы) в сотни миллионов раз! А тионовые бактерии — это организмы, превращающие различные соединения серы в серную кислоту. Пески же, сквозь которые проходила трасса, содержали довольно много пирита — минерала, содержащего до 40 % серы. Таким образом была решена первая задача — определить источник поступления серной кислоты в грунтовые воды.

Но почему именно в районе строительства метро бактерии развили столь бурную деятельность? Это становится понятным, если принять во внимание, что тионовые бактерии — аэробы, т. е. существа, для поддержания жизнедеятельности которых требуется кислород. Проходку же осуществляли кессонным методом, при котором в забой непрерывно при повышенном давлении подавали воздух. Это необходимо для предотвращения просачивания в забой грунтовых вод, которыми богата порода. Таким образом выяснили и вопрос о том, что нужно сделать для предотвращения активной жизнедеятельности бактерий.

Вместо кессонного применили другой метод — замораживание породы. Резкое уменьшение количества кислорода, поступающего в пласт, и снижение температуры пришлось очень не по вкусу тионовым вредителям.

Теперь по этой трассе уже ходят поезда, и концентрация ионов водорода упала в 1000 раз. Так была раскрыта тайна «метростроевской» коррозии. Благодаря работе сотрудников Института микробиологии и вирусологии АН СССР на постройке Киевского метро были сэкономлены миллионы рублей и годы времени.

Вообще почвенная коррозия часто досаждала тем, кто не отрывается от земли, а, наоборот, в силу профессиональных интересов закапывает в нее если не свой талант, то по крайней мере результаты своего труда.

Антиподы катализаторов

Кинетика ведает вопросами скорости реакций. Если нужно повысить скорость, приглашается известный с начала XIX века катализ со своими многочисленными слугами — катализаторами. Если нужно замедлить скорость реакции, у катализа есть свой «антипод» — ингибирование. Его слуги — ингибиторы. Иногда ингибирование называют «отрицательным катализом». В патентной литературе ему посвящен огромный раздел. Вот только небольшая часть изобретений в этой области.

При производстве проката, подготовке изделий к нанесению покрытий и других операциях окалину и ржавчину с поверхности металла стравливают сернокислотными растворами. При их составлении стараются ускорить очистку и одновременно замедлить разъедание самого металла. Совместимо ли это?

Недавно в НИИ трубной промышленности получили комбинированный ингибитор. Он в 2 раза ускоряет растворение окалины и, что особенно поражает даже специалистов, в 7—10 раз затормаживает процесс коррозии. Делается ингибитор из химикатов, которые выпускает отечественная промышленность.

И еще один пример. Долгое время промышленность не располагала ингибитором, который мог бы противостоять сероводороду. А ведь именно этот газ очень быстро разъедает и делает хрупким стенки различных аппаратов на химических заводах и газовых месторожде-

ниях. Недавно сотрудники Института физико-органической химии и углехимии АН УССР разработали защитный состав на основе отходов коксового производства. Он надежно предохраняет сталь от любых соединений серы. Назвали ингибитор коррозии «Донбасс». Внешне это жидкость темного цвета, которая легко растворяется в спиртах, эфирах, углеводородах. Опытно-промышленные испытания на Оренбургском газовом месторождении доказали его высокие эксплуатационные свойства. Подсчитано, что его применение только на трех установках подготовки газа может дать в год экономию в сумме 1 млн. 200 тыс. рублей. «Донбасс» пригоден для металлургии, нефтехимии и других отраслей промышленности.

Отечественная промышленность предлагает целую гамму препаратов, нанесение которых позволяет получить ингибированные пленочные покрытия. Это НГ-216 марки А и Б, НГМ-шасси, «Мовиль», НГМ-МЛ, БМП и ряд других. Препараты обладают хорошей кроющей способностью и имеют довольно длительный срок службы — 1,5 года, конечно, при условии, что были соблюдены все правила, регламентирующие порядок работ при их употреблении.

В железнодорожном транспорте своя специфика, свои проблемы. Так, например, долгое время соляную кислоту перевозили только в стеклянных бутылках. Хлопотно, дорого, но необходимо. Так по крайней мере считалось до 1943 г., и для такого мнения были достаточные основания. Попытки перевозить кислоту в металлических цистернах зачастую кончались весьма печально. Кислота разъедала металл, проливалась на рельсы, что приводило к их разрушению, а иногда и катастрофам. Для предотвращения подобных случаев было предложено защищать внутреннюю поверхность цистерны с помощью гуммирования натуральным каучуком. Так и поступали. Но способ оказался дорогим и не совсем надежным. Малейшее повреждение защитного слоя приводило к аварии. Поэтому советские ученые вели интенсивные исследования по изысканию других, принципиально новых, дешевых и эффективных средств защиты стальных цистерн от разрушения соляной кислотой. И нашли их.

...Во время войны на одной из подмосковных станций в тупике стояла обычная железная цистерна с со-

ляной кислотой. Люди, знавшие, что в ней, каждый день с удивлением убеждались, что никаких следов течи кислоты нет! Это был пока эксперимент, и сколько бы он продолжался до практического внедрения в мирное время — неизвестно. Но во время войны иные меры времени и иное понимание слова «нужно». Случилось так, что в результате разрушения стенки протекла гуммированная цистерна с соляной кислотой, которая была нужна нефтяникам Башкирии.

Необходимость в соляной кислоте на нефтяных промыслах вызвана тем, что для увеличения производительности скважин, добывающих нефть из карбонатных пород, в пласт закачивается кислота, которая разрушает эти породы и увеличивает площадь фильтрации нефти. А увеличение производительности нефтяной скважины — это дополнительные тонны бензина, смазочных масел и других ГСМ для военной техники. Это весьма нужная и эффективная помощь армии.

И экспериментальная цистерна отправилась в далекий путь. Она с честью вышла и из этого — весьма сложного испытания. Так родился новый способ перевозки соляной кислоты. Что же обусловило успех эксперимента? Пустяк! В кислоту было добавлено 0,8 % нового ингибитора, вещества уникол.

Но не только в новом способе транспортировки кислоты состояло значение сделанного открытия. Не меньшим, а, возможно, и большим был вклад и в другие, чисто военные области технологии. Ведь с помощью ингибированной кислоты можно было эффективно удалять ржавчину с оружия, собранного на полях сражений, и тем самым возвращать его в действующую армию быстро и с минимальными затратами. А это — прямой вклад в победу над врагом.

О применении первого синтетического ингибитора кислотной коррозии — уникола — рассказал известный советский ученый С. А. Бalezин. Он же указал и на прототипы этого ингибитора. «Еще дамасские оружейники для снятия окалины и ржавчины пользовались раствором серной кислоты с пивными дрожжами, мукой, крахмалом и декстрином. Уральские оружейники для этого широко пользовались растворами кислот с отрубями или крахмалом, которые они называли «травильными супами». Но, по словам С. А. Бalezина, ингибиторы, полученные из растений, в том числе из мучных отрубей,

были малоэффективными...». Вот почему ученые настойчиво искали новые составы «травильных супов». К тому же круг потребителей этого химического «блюда» постоянно расширяется.

Не только для очистки заржавленного оружия применяются ингибированные кислоты. Химическая промышленность, металлообработка и... бытовые нужды! Велосипед, автомобиль, а то и просто забор иногда требуют удаления пятен ржавчины. Вот несколько рецептов, предложенных М. Руттен для «домашнего» использования. Все они включают агар-агар — вещество, широко используемое в пищевой и микробиологической промышленности.

Рецепт № 1: соляная кислота — 65 мл, агар-агар — 35 г; рецепт № 2: фосфорная кислота — 75 мл, агар-агар — 25 г; рецепт № 3: азотная кислота — 70 мл, агар-агар — 30 г; кислоты нужно брать концентрированные. Когда после тщательного перемешивания до исчезновения комков агар-агара смесь будет готова, она примет вид прозрачной киселеобразной массы светло-желтого цвета. Втирание полученного состава в места, пораженные ржавчиной, дает прекрасные результаты. Поверхность металла становится «как новая».

Напомним: имея дело с концентрированными кислотами, пусть даже и желеобразными, необходимо принимать все меры предосторожности — работать на открытом воздухе с наветренной стороны, в резиновых перчатках и резиновом фартуке, в защитных очках.

Свои коррозионные проблемы стоят перед коллегами нефтяников — добытчиками природного газа. Но обе отрасли имеют и много общих задач по предотвращению коррозии. Дело в том, что довольно часто и природный газ, и нефть содержат в своем составе некоторое количество сероводорода и других соединений серы. Эти соединения, малопривлекательные для органов обоняния, являются, как мы уже видели, и чрезвычайно коррозионно-активными. Избыток сероводорода портит нефть. И буровое оборудование, компрессоры, трубопроводы не выдерживают продолжительного питания столь «острым» блюдом. Неотложно стоит вопрос о борьбе с сероводородной коррозией. Химики предложили следующий процесс, широко ныне используемый.

Сначала сероводородные соединения из газа или нефти удаляются с помощью сорбционных методов, а затем

из них получают серу по одной из разновидностей так называемого Клаус-процесса. Все ясно — есть сырье, есть технология, нужно только построить соответствующий цех. Но встает вопрос: где его построить? Если рядом со скважиной, то далеко не всегда здесь же найдется потребитель серы. А если далеко, в тех районах, где потребители жаждут иметь элементарную серу, то против этого резко выступают газо- и нефтедобытчики. Ведь транспортировка содержащих серу продуктов на большие расстояния приводит из-за сильной коррозии аппаратуры к таким сложностям, что становится трудным обеспечить бесперебойные поставки газа и нефти.

Ситуация сложная, противоречивая. Выход из нее был найден сотрудниками Института физической химии АН СССР, создавшими эффективный ингибитор сероводородной коррозии ИФХАНгаз. Его применение позволяет, например, на 20—30 % уменьшить запас прочности оборудования и трубопроводов, а это — тысячи тонн сэкономленного металла. Уже сейчас применение ингибитора ИФХАНгаз позволит только по Министерству газовой промышленности получить 10 млн. рублей экономии в год. А если учесть, что разработка крупнейшего Астраханского газового месторождения сдерживается среди прочего и тем, что оно содержит до 30% сероводорода, станет понятно значение ингибиторов сероводородной коррозии.

Экономическая эффективность ингибиторов в нефтеперерабатывающей промышленности так же высока. Необходимая добавка ингибитора — от 10 до 50 г на кубометр сырого бензина. А стоимость самого ингибитора редко превышает рубль за килограмм. Поэтому применение каждой тонны ингибитора приносит доход от 5 до 10 тыс. рублей. Добавка ингибиторов к консервационным смазкам — одному из продуктов нефтепереработки — позволяет значительно продлить сроки хранения приборов и запасных частей к ним.

Правда, с сожалением нужно отметить, что промышленный выпуск ингибиторов пока еще не налажен в том объеме, которого требует народное хозяйство. Но, думается, это временное явление, поскольку экономическая эффективность применения ингибиторов коррозии вообще и сероводородной в особенности чрезвычайно велика.

Не только в нефтяной и газовой промышленности успешно работают ингибиторы. С их помощью можно решить проблему острой нехватки олова. Оказывается, что если ингибиторы придутся нам по вкусу буквально, то можно сэкономить около половины добываемого в мире олова! Дело в том, что на оловянное покрытие для жестяных консервных банок тратится именно половина добычи этого дефицитного металла. Правда, служит оно великолепно.

В 1957 г. были вскрыты банки изобретателя консервов Франсуа Аппери, запечатанные им в 1813 г., и дегустаторы признали их пригодными к употреблению! В 1966 г. А. В. Муратов, участник первой мировой войны, принес во Всесоюзный научно-исследовательский институт консервной промышленности банку тушенки, полученную им на фронте в 1916 г. И оказалось, что тушенку можно есть.

Но при современных масштабах консервной промышленности для обеспечения производства тары луженой жести совершенно не хватает. К тому же, как свидетельствуют геологи, запасы олова на Земле истощаются. Был найден выход — заменить дефицитное олово более доступным хромом. Хромированная жесьть стала широко использоваться в производстве консервов, но срок их хранения резко упал. Например, после года хранения в банке из хромированной жести томатный сок приобрел металлический привкус. Коррозия... И здесь на помощь пришли изобретатели.

С. И. Левянто и И. Н. Путилова предложили в состав томатного сока вводить ингибитор — смесь желатина и аскорбиновой кислоты. Ингибитор весьма своеобразный, поскольку одновременно он повышает качество продукта. Ведь аскорбиновая кислота — это не что иное, как известный витамин С.

Съедобные ингибиторы уже найдены и для других продуктов — кукурузы, зеленого горошка и прочих бобовых. Им оказался агар-агар — вещество, добываемое из морских водорослей. Добавка всего нескольких сотых долей процента этого вещества в консервируемый продукт практически полностью предотвращает коррозию хромированных консервных банок.

К сожалению, пока не существует универсального ингибитора для всех видов консервов, а их, к нашему удовольствию, выпускается тысячи видов. Однако совершен-

но очевидно, что поиски новых вкусных ингибиторов еще не раз увенчаются успехом.

История техники богата разного рода парадоксами. Иногда оказывается, что техническое решение, от которого отступились по тем или иным причинам, содержало в себе такие элементы, значимость которых стала ясна только после их утери. В некоторых случаях даже возвращаются к «дедовским методам», несмотря на наличие современных средств. Вот один из примеров, несколько необычно связанный с коррозией.

Во время подготовки к длительным космическим полетам серьезно рассматривалась проблема сохранения запасов питьевой воды. Ученые из ГДР предложили для этой цели использовать новейшее средство — препарат кумазин. Он действительно сохранял воду в течение целого месяца. Но некоторым из космонавтов вода, содержащая кумазин, пришлось не по вкусу. Как же быть? Здесь надо вспомнить исторические сведения о походе Александра Македонского в Индию. Было это в 327 г. до н. э. Быстро таяли запасы продовольствия. Воду берегли и сохраняли особо. Повозки с драгоценной влагой в священных сосудах сопровождала специальная стража. И всякий раз, когда приподнимали крышки и извлекали свежую, будто только что взятую из родника воду, это производило впечатление чуда. А ведь «чудо» это было известно и древнеегипетским жрецам, задолго до Александра Македонского, показывают его и сейчас, когда в христианских храмах священники святят воду, окуная серебряный крест в воду, налитую в серебряный потир. Вся хитрость здесь в контакте воды с серебром. Древний метод хранения воды пригодился и космонавтам. Такая вода вкусней, чем с кумазином.

С аналогичной проблемой столкнулись и моряки. На всех морских судах на случай аварии имеются НЗ, в состав которых входят пищевые продукты и питьевая вода. Но если консервированные продукты хранятся долго, то питьевую воду приходится заменять максимум через несколько недель. Был изобретен способ консервации воды, позволяющий хранить ее до полугода. Однако, к счастью, кораблекрушения случаются редко, и консервированную воду по крайней мере раз в полгода все-таки нужно заменять свежей. Министерство судостроительной промышленности тратит ежегодно на закупку консервированной воды миллионы рублей. И вот, на-

конец, инженеры-технологи из Украинского НИИ консервной промышленности (Одесса), нашли решение, которое позволило продлить срок сохранности питьевой воды до нескольких лет. И, как и в случае с «космической водой», обработка серебром играет в их изобретении важную роль.

Можно было бы спросить: «А при чем здесь коррозия?» Ответ в данном случае прост: основное защитное действие оказывают продукты коррозии серебра в воде. Растворяется оно, разумеется, очень плохо, но это-то и хорошо! Опять — «мал золотник, да дорог!»

Еще несколько слов об экономических взаимоотношениях коррозии и благородных металлов. Рассказывая об ингибиторах в консервной промышленности, мы с полным основанием могли сказать, что это «задаром данная» еда, поскольку стоимость ингибитора, спасающего содержимое банки от порчи, столь мала, что даже копеечной назвать ее нельзя — копеечный расход спасает многие и многие банки. Но, разумеется, далеко не всегда расходы на борьбу с коварным врагом столь необременительны.

Ржавчина против ржавчины

Что бы вы сказали о предложении пропитывать ткани для изготовления костюмов пожарных противовозгораемым составом, состоящим из бензина и керосина? Нелепость? А вот не гипотетическое, а реальное предложение, зарегистрированное в качестве изобретения: «Способ химико-термической обработки стальных изделий», в котором «с целью повышения эксплуатационной стойкости изделия» диффузионное насыщение проводят... калием или натрием! Оказывается, внедрившись в поверхностный слой стали, эти металлы меняют как свойства поверхности, делая ее более стойкой к воздействию среды, так и свои собственные свойства, такие, например, как неизбежность бурной реакции с водой и кислородом. Все это, по всей видимости, связано с особым характером химической связи между атомами металлов в поверхностном слое.

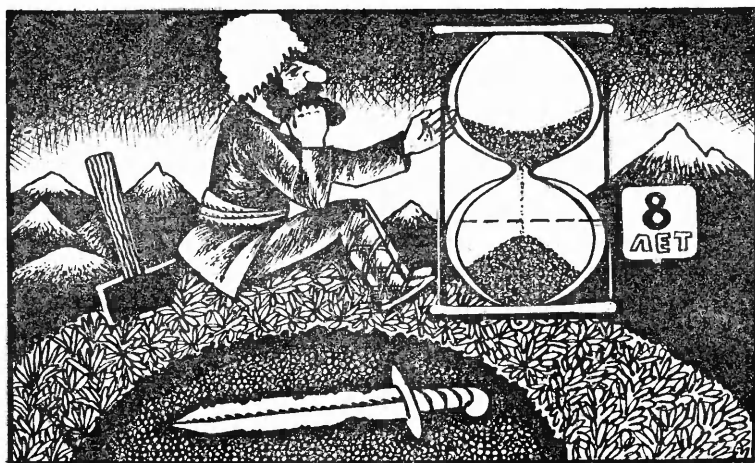
Возвращаясь к предложению Белого Рыцаря, можно сказать, что странность — не заслуга и не вина идеи «виноварения». Просто такое свойство типично для

хороших идей. Кстати, и от коррозии мостов бывает некоторая польза.

Приведем отрывок из статьи, опубликованной в «Горном журнале» в 1834 г. под названием «Улучшение железа и стали посредством ржавления в земле». В ней, в частности, говорится: «Когда по приказанию правительства старый Лондонский мост на Темзе был сломан, то значительное количество лежавшего в земле и подвергаемого несколько столетий ржавлению железа, коим были обиты сваи моста, повелено было продать с публичного торга. Г. Вейс, знаменитый ножовщик, зная, без сомнения, всю цену сей покупки, удержал за собой весь запас заржавленного железа, ибо ныне обнаружил он важное открытие: что железо, подверженное в земле ржавчине, дает превосходного качества сталь. Предполагая, что сие происходит не искусственным образом, а действует здесь самая природа, Г. Вейс закапывает в землю клинки обыкновенных бритв, ножей. По истечении трех лет совершается сей процесс. В старом мостовом железе оказалось, что твердые массы мало потеряли свои железные свойства, напротив того, тонкое полосовое и обручное железо одним звуком обнаруживает добротнейшую сталь, в которую оно превратилось. Г. Вейс уверяет, что в продолжении всей своей опытности он не видел добротнейшей стали...» Г. Вейсу выдали патент, но если учесть опыт грузин и японцев, то он вовсе не был первооткрывателем. Восточные металлурги испокон века закапывали железо в землю на 10—15 лет, прежде чем изготовить из него свои шашки, которые способны перерубить ружейный ствол.

А вот и еще одна «патентная ссылка» на более отдаленный по времени источник. Древнеримский историк Диодор Сицилийский писал о приемах обработки железа древними испанцами так: «Орудия, как для нападения, так и для защиты своей, народ сей приготавливал странным образом: он зарывал листовое железо в землю, оставляя там его до тех пор, пока слабые частицы железа не разрушались; потом из оставшихся твердых частей делал прекрасные мечи и другое для войны необходимое оружие. Таким образом приготовленное оружие перерубало шишак, щит и само тело и кости человека...»

Русский металлург П. П. Аносов, изучивший все европейские патенты, относящиеся к вопросам коррозии, пи-



сал: «Железо может быть улучшено способом, употребляемым в Японии и вообще в Азии,— продолжительным сохранением в воде или земле». То же самое утверждал шведский философ и путешественник Э. Сведенборг (1688—1772): «...японцы куют стержни из железа, которое они выдерживают в болотистых местах до тех пор, пока оно не покроется ржавчиной. Затем его выкапывают, снова куют и снова закалывают. Так до 8 лет, пока металл полностью не будет разъеден солями в болотной воде. Оставшийся металл и есть сталь. Из этого «заржавленного» железа они изготавливают свое оружие и утварь».

Грузинские оружейники начала XIX в. Ефрем и Кахраман Елизарошвили, сваривая хорошо проржавевшие подковы, делали заготовки и выковывали из них булатные клинки, которые, по воспоминаниям современников, «рубил гвоздь, как сахар».

Полусонно полизывая в подземной тиши свое любимое железное «эскимо», ржавчина, можно сказать, смакует каждый атом железа, но довольно брезгливо относится к атомам углерода, которые в том или ином количестве содержатся в любом железе, восстановленном из руды, с помощью угля. Эта невкусная «копоть», не приставая к изощренно избирательному языку Ржавчины, остается в самом поверхностном слое эскимо и копится там по мере того, как последнее тает. А ведь именно

углерод, как мы знаем, превращает мягкое железо в твердую сталь. Это он при нагревании железа до белого каления растворяется в его кристаллической решетке, а при быстром охлаждении — закалке — стремится выделиться обратно в виде карбита железа, но, запутавшись в решетке, так ее напрягает, что твердость ее, как и твердость напрягаемой мышцы, возрастает во много раз.

Конечно, чтобы науглеродить железо, необязательно было скармливать едва ли не большую его часть подземной Корро де Ржа. Кузнец мог это сделать и прямо в горне, подольше выдержав раскаленное железо в избытке раскаленного угля. Однако высокая температура способствует не только растворению углерода, но и его диффузии в более глубокие слои кристаллической решетки. Постепенно (и, к великому сожалению кузнеца, невидимо для человеческого глаза) он может насытить ее по всей толще изделия. А у кузнеца дилемма — то ли поддержать меч в горне подольше, но тогда, приобретя при закалке высокую твердость, он может стать настолько хрупким, что не поможет никакой отпуск... То ли вынуть его пораньше, но тогда за сохраненную пластичность можно поплатиться твердостью... В первом случае при богатырском ударе по вражескому щиту меч разлетится на куски. Во втором — затупится и погнется. А золотую середину пойдя угадай!

Иное дело — прецизионная работа коррозии. Ведь она науглероживает только тончайший поверхностный слой своего эскимо, т. е. железного листа. И делает это так неторопливо, что кузнец, проводя периодические пробы, может выкопать лист в самый подходящий для себя момент.

Но мы еще не сказали самого главного. Ведь теперь, свертывая лист и проковывая его так, чтобы придать ему форму заготовки, а потом и товарного изделия, кузнец одновременно может придать ему и тончайшую слоистую структуру, «архитектура» которой полностью в его руках. Эти слои могут быть ровными, как у прямо-слоистого ясеня, или перевитыми, как в березовом наросте. После закалки тончайшие скелетные высокоуглеродистые слои, не уступающие по твердости самому хорошему напильнику, окажутся надежно сварены друг с другом воедино почти такими же тонкими прослойками высокоупругой менее углеродистой стали. Но ведь это

и есть главный секрет булата, разновидностями которого являются толедская и дамаская сталь!

Остается добавить, что в почвах, богатых органикой, углерод, по мнению некоторых специалистов, может попадать в поверхностные слои корродирующего железа и из органических веществ. Не исключают полностью и подобного же естественного азотирования поверхностных слоев, а оно, как известно, тоже повышает твердость закаленной стали.

Ну а теперь идеи Белого Рыцаря предстают перед нами в своем несомненном величии. Ведь варка в вине могла для моста оказаться по своим последствиям ничем не хуже подземной коррозии. Мало того, в вине, как утверждают знатоки, прекрасно сохраняются все витамины винограда, в том числе и С. А аскорбиновая кислота, как мы видели,— один из самых вкусных ингибиторов коррозии, от которого пошатнувшееся здоровье моста (чем черт не шутит!) вполне могло пойти на поправку.

Подземная защита

Есть виды коррозии, которых наши деды не знали. Они родились вместе со всеобщей электрификацией страны.

Обратите внимание на электросварочный аппарат. У него две клеммы. К одной прикрепляется кабель с держателем, зажимающим электрод, к другой — кабель, идущий к железной плите, на которой ведется сварка деталей, или к основанию стальных конструкций здания, где работают сварщики. Если первый кабель хорошо изолирован, то второй зачастую голый. Зачем изолировать, если все равно он замкнут на землю? Не изолированы рельсы электротранспорта, по которым также проходит ток. Все это источники блуждающих токов, о которых мы упоминали, обсуждая катодную защиту. Эти токи уходят в грунт, находят подходящий проводник, которым чаще всего оказываются металлические конструкции фундаментов, трубопроводы, подземные емкости, и путешествуют порой на десятки километров от места входа. В конце концов они находят вход в какую-либо электрическую цепь и, таким образом, подобно библейскому блудному сыну, возвращаются к источнику, их породившему. Однако при этом либо в месте входа,

либо в месте выхода блуждающего тока из конструкции, по которой он путешествовал, образуется анодный участок. А это, как мы помним, означает, что конструкция здесь начинает усиленно корродировать.

В борьбе с этим вредным явлением ученым Харьковского инженерно-строительного института удалось создать электропроводный бетон. Его можно использовать для дренирования блуждающих токов, поскольку он способен «сбрасывать» эти токи в определенном направлении. Изготовленные из него фундаменты или лотки трубопроводов выполняют роль подземной электроканализации, собирающей «дикие токи, блуждающие сами по себе», в одно место и доставляющие их к первоисточнику без материальных и энергетических потерь.

Новинка успешно испытана в лабораторных условиях, и предполагается, что в ближайшее время новый строительный материал будет применен при прокладке линий городской теплосети.

Бетон корродирует. Чем больше в нем микропор, тем быстрее съедает его коррозия. Одно из изобретений, направленных на борьбу с этим злом, — применение полимербетона на основе фурановых карбамидно-фурфуроловых смол и метилметакрилата. Такой бетон в агрессивных средах работает значительно дольше, чем даже конструкции и аппараты из легированных сталей.

В Государственном институте по проектированию предприятий цветной металлургии разработали высоко-механизированную заводскую технологию изготовления различного оборудования из полимербетонов. Поточная линия для его производства состоит из трех основных потоков: два из них — для приготовления минеральных наполнителей и полимерных составляющих — направляются в бетоносмеситель, от которого выходит третий поток, включающий в себя бетоноукладчик, узел формирования и термическую камеру для выдерживания изделий. Чистка, мойка, сушка и упаковка изделий осуществляются на дополнительном конвейере. На такой поточной линии можно без переналадки, заменяя лишь формы, изготавливать самые разнообразные изделия: прямоугольные ванны, лотки, сгустители, балки для сырьевых мешалок цементных заводов, увлажнительные башни, оборудование для химических и металлургических заводов, а также промышленности строительных материалов, сахарных и консервных заводов и сельско-

хозяйственного производства. Такому бетону не страшна никакая коррозия, но габариты изделий, формируемых из полимербетона, пока ограничены, а зачастую требуется построить огромные сооружения, которые могли бы успешно сопротивляться коррозии. Особенно остро этот вопрос стоит перед антикоррозийщиками нефтегазовой промышленности.

Учитывая экологический эффект

Говоря о проблемах нефтяников, нельзя не сказать, что сегодня эти проблемы всеобщие. Энергетические потребности растут очень быстро. Да и не мудрено. Человечество становится все более деятельным, а всякая деятельность требует затраты энергии. Наша страна располагает необходимыми запасами этого стратегического сырья современной цивилизации. Но запасы — это еще не нефть. К запасам еще нужно найти путь. А в нашей стране огромные месторождения находятся в труднодоступных и отдаленных районах.

Одним из наиболее известных является месторождение в Тюменской области, бывшей до недавнего времени безлюдным и бездорожным краем, с суровой зимой и коротким летом. Со множеством трудностей пришлось столкнуться тем, кто начинал освоение этой кладовой, в том числе с задачей, как защитить стенки резервуаров нефтехранилищ от коррозии. Под действием водного раствора солей, содержащегося в сырой нефти, а также сернистых соединений, усиленной коррозии подвергаются их днища. А что такое авария резервуара типа РВС (резервуар вертикальный стальной) емкостью 20 000 м³ — трудно даже вообразить. Но легко понять, что тысячи тонн нефти, вытекшие из такого хранилища, — большой убыток.

Предотвратить беду можно по-разному. Химиками, например, предложено средство, позволяющее обеспечить надежную защиту резервуаров. Это средство — покрытие их внутренних поверхностей эпоксидными смолами. Сначала такой метод защиты пытались использовать и в Тюменской области. Но довольно быстро выяснилось, что здесь он малоэффективен. Освоение месторождения — дело плановое, а темпы работ были

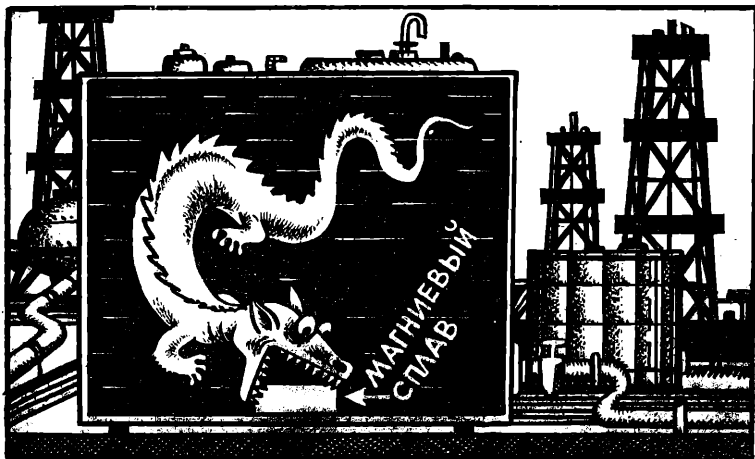
запланированы очень высокие. За период с 1964 по 1970 г., т. е. за 6 лет, уровень добычи должен был возрасти в 100 раз! А это значит, что работы должны вестись во все ускоряющемся темпе круглый год. Но можно себе представить сложности нанесения эпоксидных смол зимой, когда даже резиновые шланги от мороза становятся хрупкими и раскалываются при малейшем ударе, как стеклянные. Возникла острая необходимость в совершенно ином методе защиты, применение которого не было бы связано с погодными условиями.

И специалисты фирмы «Сиборггазстрой» нашли такой метод. Они предложили использовать протекторы из сплава МЛ-4 на магниевой основе. Из этого сплава изготавливают протекторы ПМР-5, ПМР-10, ПМР-20 (протектор магниевый резервуарный весом 5, 10, 20 кг соответственно). Теоретические расчеты показали, что для эффективной защиты резервуаров емкостью от 2000 до 20 000 м³ потребуется от 9 до 67 протекторов типа ПМР-20. Была разработана технология монтажа, пригодная для любого времени года, и в трестах «Нижневартовскнефть», «Белозернефть» и «Федоровскнефть» с помощью протекторной защиты обеспечена безопасная эксплуатация резервуаров общим объемом более 300 000 м³. Практика показала, что такой вид защиты чрезвычайно удобен. Все подготовительные операции выполняются в помещении, сам же монтаж не требует больших затрат времени и может выполняться при любой температуре. Срок службы протекторов составляет пять лет. По истечении этого срока производится простая их замена. Экономическая эффективность подобных мероприятий очень высока — экономия составляет более рубля на каждый кубометр защищаемого резервуара и по уже перечисленным трестам превысила полмиллиона рублей. В настоящее время на основании исследований Всесоюзного научно-исследовательского института по строительству магистральных трубопроводов (ВНИИСТ), Лаборатории коррозии Гипротюменнефтегаза фирма «Сиборггазстрой» разрабатывает и внедряет протекторную защиту и для других резервуаров. Цель проводимых мероприятий — сохранение работоспособными нефтяных емкостей в течение десятков лет и экономия миллионов рублей государственных средств.

Вот так, бросив прожорливой Коррозии кусок магниевого сплава, отвлекают ее внимание от основного

металла, из которого построено само сооружение. Кроме протекторной, может применяться и катодная защита с источником тока. Мешает здесь только одно: ради того, чтобы сберечь металл и сохранить дефицитную нефть, приходится слишком долго — 24 часа в сутки — держать под напряжением защищаемую конструкцию. Это приводит к тому, что те, кто применяет катодную защиту в классическом варианте, могут экономически «обжечься». Оказывается, довольно дорого обогревать мировое пространство даже за счет государства.

И вот предложен «Способ катодной защиты стальных стационарных конструкций от коррозии». По этому изобретению для прекращения коррозии иногда нет необходимости защищаемую конструкцию непрерывно держать под током, а достаточно включать ток только периодически. Это объясняется тем, что во многих почвах и природных водах после выключения тока деполяризация протекает очень медленно, в течение многих часов. Какова эффективность изобретения? Пожалуйста, выбирайте: защита, включенная на 10 мин в сутки, снижает скорость коррозии в 3 раза, на 1 ч в сутки — в 5 раз. Способ позволяет экономически выгодно использовать катодную защиту даже там, где при применении классического варианта защиты затраты непомерно высоки, например в крупных гидротехнических сооружениях.



Давно и плодотворно работают с коррозионистами силикатчики, удовлетворяя, в частности, их потребности в кислотостойких материалах, используемых в химической промышленности для изоляции металлов от агрессивных сред. Но до недавнего времени (а кое-где и сейчас) производство, выпускающее «средства защиты» от действия окружающей среды, само действовало на эту среду и действовало очень интенсивно. Академик И. В. Петрянов-Соколов говорил об этом с горечью: «Я был несколько лет назад на одном из крупных цементных заводов и своими глазами видел, что этот завод, считавшийся современным, выбрасывает в трубу до 25 % продукции. Так вот, нужны ли нам такие заводы?»

Учет экологических факторов в планировании производства сегодня необходим для всякого химика-технолога. Ученые Новомосковского филиала МХТИ им. Д. И. Менделеева предложили новый состав кислотоупорной замазки. Кроме ранее известных компонентов — жидкого стекла, кремнефтористого натрия и диабазовой муки, — в нее с целью уменьшения пористости покрытия вводят добавку золы тепловых электростанций. И немало вводят — до 30—35 %. Так что в данном случае гармонично сочетаются и требования экологов (отсутствуют выбросы пыли от ТЭЦ), и интересы силикатчиков (повышение качества продукции), и надежды коррозионистов (более стойкий материал, большее время защитного действия). Что и говорить, этот состав действительно хорош.

Нередко, кроме защиты от коррозии как основной цели при нанесении покрытия, важно решить и другие, существенные в данном конкретном случае задачи. Например, необходимо учитывать фактор времени. Обычно железобетонные конструкции покрывают защитным слоем только в сухом состоянии. А это, естественно, удлиняет сроки ввода в действие вновь построенных или отремонтированных сооружений. Избежать подобного технологического простоя позволяет новый защитный состав. Его можно наносить и на влажные поверхности. Состав отвердевает при комнатной температуре в течение 2—3 суток, образуя сплошное покрытие, стойкое к растворам щелочей и кислот. Рецепт включает эпоксидную смолу, полиэфир, аминофенол, а также наполнитель — мелко размолотый кварц.

При других обстоятельствах может быть важен цвет покрытия. Вот, например, состав раствора, предназначенного для химического окрашивания металлической поверхности: сернокислая медь $0,25 \div 0,40$ %, хлорное железо $0,50 \div 0,60$ %, галловая кислота $1,5 \div 1,6$ %, вода — остальное. Если учесть, что раствор сернокислой меди имеет голубой цвет, раствор хлорного железа — коричневый, а галловой кислоты — вообще бесцветный, то совершенно очевидно, что в результате их смешения мы получим на поверхности металла прекрасную коррозионно-стойкую пленку... ярко-черного цвета.

Но, конечно, не нужно думать, что цветовая палитра защитных покрытий состоит только из одного, пусть практичного, но далеко не всегда эстетически оправданного черного цвета. Спектр защитных красок включает в себя множество оттенков, а цветные покрытия могут иметь самое разное происхождение. В Институте общей и неорганической химии АН БССР разработаны, например, цветные стеклоэмали для металлов. Они могут успешно применяться для нанесения защитных слоев на архитектурно-строительные детали из листовой стали, предметы бытовой техники, ювелирные изделия и вообще на любые металлические предметы. Покрытия имеют стабильную окраску, хороший блеск. Они технологичны, способствуют экономии энергии и снижают брак изделий, поскольку температура обжига здесь невелика — всего около 700°C .

Заменители металлов

В читальном зале Государственной патентно-технической библиотеки мы познакомились с пожилым изобретателем, скрупулезно просматривавшим иностранные патенты по той же теме, что интересовала и нас. «Вы специалист по антикоррозийным покрытиям?» — спросили мы. «Вообще-то инженер-химик, но интересуюсь не покрытиями, а полимерами». Тут мы и поняли, что эту тему чуть не забыли осветить.

Оттеняя каждое слово, председатель ученого совета НИИ сказал: «Сейчас Марк Яковлевич Немлихер делает доклад о теплообменной аппаратуре из... теплоизоляционных материалов».

Это звучало так же парадоксально, как если бы во времена парусного флота кто-то предложил бы постро-

ить корабль из железа. Морякам, привыкшим плавать на деревянных фрегатах, было бы трудно поверить, что цельнометаллический утюг поплывет. Так же трудно было теплотехникам, высчитывающим коэффициенты теплопроводности стали и меди, из которых делались калориферы, согласиться с тем, что пленка из полимерного материала сможет передавать тепло. Даже блестящая перспектива создать некоррозионный теплообменник не могла привлечь специалистов. Такова инерция мышления. И все же изобретатель доказал, что в конечном счете пластмассовые калориферы лучше передают тепло, чем металлические. Дело в том, что металлические трубки только в первое время эксплуатации работают успешно. Потом, когда их стенки обрастут слоем ржавчины, коэффициент теплопередачи у них станет таким же, как и у пластмассы. А потом станет и хуже. Первые же опыты сравнения работы металлических и пластмассовых теплообменников подтвердили справедливость расчетов. Новые калориферы дают экономический эффект в миллионы рублей. Но этим эффективность не исчерпывается. Есть еще экономия рабочей силы, которая тратилась на очистку калориферов от ржавчины и на замену проржавевших новыми.

Где же еще можно заменить металл на пластмассу? Мы видели в «Детском мире» пластмассовые кораблики, сами по себе уже ставшие привычными игрушки,



а вот в Саутгемптоне (Великобритания) из пластмассы построена настоящая подводная лодка. Она уже прошла испытания в районах Северного моря, где добывается нефть. Первое преимущество подлодки — высокая коррозионная стойкость к соленой воде. Инженеры дают гарантию, что в течение 15 лет ее корпус будет служить верой и правдой.

И это не единственная пластмассовая подлодка, на которую выдан патент. Есть еще несколько запатентованных лодок-кальмаров, лодок-черепах, лодок-китов с машущими хвостами. Недавно выдан патент Великобритании на подлодку-рыбу. Судно имеет гибкий корпус с мягкой синтетической обшивкой и движется в воде, совершая волнообразные колебания. В передней части ее смонтирован гидравлический двигатель, соединяющийся шлангами с искусственными мускулами — кольцевыми резиновыми баллонами, обвивающими корпус в виде последовательно расположенных секций. Одна за другой секции раздуваются и спадают в зависимости от величины подаваемого в мускулы давления. Их клапаны запрограммированы так, что на поверхности лодки возникает бегущая волна, которая толкает ее вперед. Такая лодка особенно подойдет для биологических исследований моря, так как она бесшумна.

Уже давно применяются пластмассовые насосы для перекачивания агрессивных жидкостей. Но обычно они либо не имеют достаточной механической прочности, либо не могут долго противостоять серной, соляной или фтористоводородной кислоте. Новочеркасский электродный завод, наконец, сделал насос, которому эти вещества не страшны. Он сделан из полимера, армированного углеродным волокном. Новый материал назвали «углеволокнит».

Особенно страшна коррозия, когда она работает на пару с эрозией. Очень недолго живут трубопроводы, по которым транспортируют пульпу на горно-металлургических комбинатах. Особенно быстро, за три-четыре месяца, изнашиваются трубы на поворотах (в коленах), в отводах и в местах перехода с одного диаметра на другой. На Иршанском горно-обогатительном комбинате (г. Ирша) вместо стальных применили резиновые отводы, тройники, крестовины, переходники. Внутренние диаметры этих деталей несколько меньше, чем наружные диаметры прямых участков, поэтому на трубы они

надеваются с натягом. Резиновые фасонные детали разработаны на трубы диаметром до 219 мм. С их применением срок работы трубопроводов увеличился в 3 раза. На сокращении ремонтных простоев, исключении сварочных работ комбинат имеет экономию около 130 тыс. рублей в год.

Послесловие

Вот и окончена книга. Как сумели, мы рассказали в ней, стараясь избегать слишком мудреных терминов и формул, о вредной старухе Ржавчине, о том, как нужно с ней бороться, о том, что уже успели сделать ученые и инженеры, дабы обуздать колдунью. Мы упоминали известного писателя Льюиса Кэрролла, автора сказок «Алиса в стране чудес» и «Зазеркалье». Сделали мы это не ради «красного словца».

Книга Кэрролла издана во всех цивилизованных странах многочисленными тиражами. Ее цитировали и журналисты, и парламентские деятели, и писатели. О'Генри свою повесть «Короли и капуста» назвал так потому, что в «Зазеркалье» Морж устрицам рассказывает о капусте и королях. Со временем книгу стали упоминать физики, кибернетики (в том числе и сам Норберт Винер), специалисты по математической лингвистике и другие ученые. Даниэль Кирка в 1963 г. написал книгу «Чарлз Доджсон — семиотик». Льюис Кэрролл — псевдоним математика Чарлза Доджсона, который удивительным образом сумел совместить в сказках недюжинный талант писателя и свои любимые предметы: математическую логику и математическую систему пространственных представлений, богатые своеобразностью. Отрицание устоявшегося опыта прошлого, притязающего на права здравого смысла, помогло Кэрроллу создать свое антипозитивистское сказочное царство. Резерфорду, Эйнштейну и Винеру оставалось только с фактами в руках доказать, что сказка про Алису не ложь, а величайшее предвидение, применимое к самым разным отраслям знания.

Коррозионные процессы тоже подпадают под систему пространственных представлений Льюиса Кэрролла. Вот только небольшая выдержка из его книги:

Варкалось. Хливкие шорьки
Пырялись по наве,
И хрюкотали зелюки,
Как мюмзики в мове.
О бойся Бармаглота, сын!
Он так свирлеп и дик,
А в глуше рымит исполин —
Злопастный Брандашмыг!

Слова вроде бы непонятные, но суть ясна. С одной стороны, мирная идиллия, с другой — опасность со стороны хищника.

Что имел в виду Кэрролл под «хливкими шорьками» и «хрюкотающими зелюками», которые так похожи на «мюмзиков»?

Знаменитый ученый Артур Стенли Эддингтон, специалист в области теории относительности и релятивистской космогонии, с присущим ему юмором раскрыл глубокий физический смысл «хливких шорьков», поняв, что это электроны, пыряющиеся по наве верхних электронных оболочек.

Ну а кто же тогда Бармаглот? Читатель в нем без труда увидит свирепого пожирателя металла, разбойничашего на столбовой дороге технического прогресса.

В чем же сила этого разрушителя? В чем источник его мощи? Могущество зла часто держится на вероломстве, ибо паразитирует на том, что является движущей силой жизни, развития. А именно — широчайшая распространенность коррозии связана с изменчивостью, подвижностью молекулярных связей. Валентные электроны под действием коррозионных агентов перемещаются на верхние электронные оболочки, а коварные «зелюки» (коррозионные агенты), хрюкоча, перескакивают с места на место. При этом «мюмзики» — ионы, как самые обычные мямли и хлюпики, теряя связь друг с другом и подчиняясь насилию, покидают насиженные места. По морям, по волнам, по мягкой «мове» отправляются они без руля и без ветрил в путешествие, разрушая тем самым свой отчий дом — кристаллическую решетку металла.

Но взял он меч, и взял он щит,
Высоких полон дум.
В глущобу путь его лежит
Под дерево Тумтум,

Под деревом Тумтум нетрудно понять совокупность знаний, накопленных для успешной борьбы с коррозией. Конечно, это не всеобъемлющая теория, но достаточная защита для того, чтобы принять бой с супостатом.

Он встал под дерево и ждет,
И вдруг граахнул гром —
Летит ужасный Бармаглот
И пылает огнем!
Раз-два, раз-два! Горит трава,
Взы-взы — стрижает меч,
Ува! Ува! И голова
Барабардаст с плеч!

Вооружившись мечом активного воздействия в виде ингибиторов и щитом пассивного воздействия в виде различных антикоррозионных материалов и покрытий, можно во всеоружии встретить пожирателя металлов.

«О бойся Бармаглота, сын!» Это предупреждение актуально и сейчас, поскольку дерево общей теории защиты от коррозии еще не выращено. Кустиков разных, побегов, которые в принципе могут развиваться в дерево, много, но... расти им и расти до взрослого состояния! А главное, разобраться во всей путанице зарослей, не имеющих общего ствола, очень трудно. Усложняется это



тем, что у каждого побега есть свой рачительный хозяин, который вырастил его своими руками, а теперь холит и лелеет в надежде, что он-то и станет в дальнейшем вожделем деревом.

В том, что каждый специалист ревниво заботится именно о своем «детище», нет ничего плохого. «Дети» подрастут, окрепнут, и... соединят свои усилия в борьбе с общим врагом.

Вот к каким выводам может привести не вполне, может быть, корректный с точки зрения литературоведения, но последовательный инженерный анализ художественного произведения — в данном случае баллады Л. Кэрролла. Правда, с точки зрения придирчивого читателя этот анализ может быть и не вполне убедительным — ведь соображения о коррозионной информативности поэтического произведения высказывают сами авторы, а они пристрастны и склонны к преувеличениям, когда заходит речь об избранном предмете. Но вот отрывок из статьи специалиста, уже упоминавшегося автора одного из определений коррозии, А. Жукова.

«Память нема, но открываю том стихотворений и в первом же, опубликованном за подписью А. Пушкин «Воспоминания в Царском Селе», читаю и нахожу:

И села мирные, и грады в мгле пылают,
И небо заревом оделось вокруг,
Леса дремучие бегущих укрывают,
И праздный в поле р ж а в и т плуг.

В современной научной литературе по проблемам «терминологии коррозии металлов» говорится двояко, что есть коррозия: это и сам процесс разрушения, это и итог процесса. В строчках «Воспоминания» четко виден процесс — «ржавит». Однако прочитайте строки еще раз. Видите? Функциональная, инженерная сторона не мешает эмоциональному взгляду на процесс разрушения, благодаря слову «праздный». И вместо сноски: лишь 5 раз Пушкин напишет в своих сочинениях слово плуг. Почему так мало, понять можно. И никогда после он не скажет — праздный, ржавит — и так ясно, что если заржавеет плуг, даже гусиные перья некому будет затачивать. Вот вам и третий, скрытый по-пушкински смысл. Только раз 15-летним юношей он напишет о коррозии орала.

Следующие строки из «Полтавы»:

...Но ключ в заржавом
Замке гремит — и пробужден
Несчастный думает: вот он!

Термодинамическая нестабильность системы «заржавого замка» слышна, но разрушение металла статично. Разрушается и личность, что уж ждать от металла. Но итога в этих строках пока нет...

Но вот итог. «На возвращение государя императора из Парижа в 1815 году»:

И придут времена спокойствия златые,
Покроет шлемы р ж а, и стрелы каленые,
В колчанах скрытые, забудут свой полет.

Обилие инженерной информации — даже термическая обработка (закалка). Здесь итог внешний, технический, коррозионный, но и внутренний, политический итог тоже».

Как видим, и «сухая наука» и «восторженная поэзия» действительно лишь разные грани одной и той же действительности. Причем в случае с коррозией действительности настолько сложной, что становится ясно — ни одно из определений не может исчерпать ее целиком.

Мы рассмотрели некоторые из них ранее, но теперь, когда масштабы явления и сложности его осознания стали более ясны, нам на помощь приходит философия. Гегель писал, что те, которые «...полагают, что всякая дефиниция должна сама по себе выступать в качестве ясной и завершенной и иметь свой критерий и пробный камень только в заранее принятых представлениях ... по меньшей мере не знают, что смысл, равно как и необходимое доказательство дефиниции, содержится только в ее развитии и в том, что она является результатом этого развития» (Разрядка наша. — О. Ж. и Ю. Л.). Философия предупреждает нас об опасности за поисками точных формулировок того, что ясно сегодня, упустить движения самого предмета и завтра не узнать его даже при «лобовом» столкновении.

К примеру, мы ничего не сказали о положительных чертах характера нашего главного героя. А ведь их не может не быть! И действительно, если вдуматься, можно

понять, что изобретение Средства Абсолютно Уничтожающего Коррозию равносильно полному уничтожению саблезубых тигров. Да, они не разбойничают, но ведь насколько беднее стала природа, сколько естественных связей разорвано! Не следует забывать и того, что коррозия очень тесно связана с окислением, а без этого процесса была бы невозможна и сама жизнь на Земле! Кстати, одним из главнейших действующих лиц процесса дыхания является один из «потомков» первичных продуктов коррозии — $\text{Fe}_4\text{S}_8\text{N}_{812}\text{O}_{832}\text{H}_{466}\text{C}_{2952}$ (гемоглобин). Не только столь отдаленные потомки, но и сами первичные продукты коррозии иногда оказываются на ответственных, даже жизненно важных «постах». Так белок печени ферритин имеет внутреннюю полость, которая заполнена... ржавчиной! Точнее, гидроксидом трехвалентного железа, т. е. веществом, которое химически аналогично этому продукту. И содержит его немало — до 23 %. Кроме биологических функций, гидроксид трехвалентного железа участвует в приготовлении катализаторов в органическом синтезе, служит поглотительной массой для очистки промышленных газов, является компонентом желтого пигмента для красок и эмалей. Как видим, гидроксид железа — не только «вредный продукт», но и «верный слуга». А оксиды! Оксид двухвалентного железа — компонент керамики и термостойких эмалей. Смешанный оксид двух- и трехвалентного железа — исправный работник многих производств: он и материал для электродов при электролизе хлоридов щелочных металлов, и компонент активной массы щелочных аккумуляторов, и составная часть цветного цемента, футеровочной керамики, термита... У оксида трехвалентного железа (точнее, его α -модификации) ярко выраженные «художественные склонности». Без него не обходятся при изготовлении желтой охры, красных сурика и мумии, коричневых сиен и умбры. И все они — незаменимые компоненты ферритов, этих популярных материалов радиотехники, электроники, автоматики и вычислительной техники. Кстати, важную роль в этих отраслях промышленности играет и другой коррозионный продукт — пентакарбонил железа. Он, как и его сообщники по коррозионным преступлениям, не является неисправным, не пригодным к полезному труду членом «химического содружества». При соответствующей организации дела с помощью пентакарбонила получают

тонкодисперсный порошок железа для сердечников катушек, магнитов, слоев на магнитофонных лентах и многих других целей.

Среди перечисленных областей применения типичных продуктов коррозионных процессов очень много современных, возникших в последние десятилетия и годы. Это свидетельствует о справедливости философского предупреждения и необходимости широкого подхода к оценке значимости тех или иных коррозионных процессов. И коррозионисты понимают это. Они активно сотрудничают со всеми, кто готов им помочь или сам нуждается в их помощи. Поскольку и первая, и, особенно, вторая группа почти целиком включают множество научных работников и производственников, в науке о коррозии так много узелков, связывающих ее с другими отраслями знания, что порой кажется — сеть полной теории коррозии должна содержать в себе все знания всех наук. А это, пожалуй, не что иное, как Абсолютная Истина — уву! — недостижимая.

Но мы люди, и нам очень хочется надеяться, даже если это надежда на недостижимое. Нам очень хочется иметь хорошую теорию, которая объяснила бы все. И навсегда. И, к тому же, была бы приятна для усвоения так же, как микстура, которую выпила Алиса и вкус которой «чем-то напоминал вишневый пирог с кремом, ананас, жареную индейку, сливочную помадку и горячие гренки с маслом». Но Королева-Природа гораздо чаще предпочитает вместо этого для утоления нашей жажды дать сухарик, да еще съязвить при этом: «Надеюсь, ты больше не хочешь пить?» И только тот, кто подобно Алисе не отказывается от сухаря, достоин продолжения беседы с Королевой.

И для удовлетворения любознательности таких энтузиастов сделано немало.

Попытка разобраться во всех хитросплетениях коррозионной науки была предпринята редакцией популярного журнала «Техника молодежи» в 1978—1979 гг., что в значительной мере и вдохновило авторов на написание этой книжки. Не обходит стороной вопросы борьбы с коррозией и журнал, издаваемый специально для инженеров, — «Техника и наука». Неоднократно публиковались на эту тему материалы в журнале «Химия и жизнь». Авторы почерпнули из статей выступивших там специалистов ценные сведения, которые они частично исполь-

зовали при работе над книгой. В журнальных выступлениях неоднократно упоминались проблемы, стоящие перед наукой. Предлагались целые комплексы мероприятий, необходимых для успешной борьбы с коррозией. Вот выдержка из выступления одного из участников дискуссии, поднятой в «Технике молодежи»: «Пора принять вызов природы и превзойти ее, объединив усилия специалистов в области органической химии, химии и физики полимеров, поверхностных явлений, теории химической связи, коррозионно-электрохимических процессов и всех других, какие будут нужны». Думается, перечень специальностей здесь далеко не полный. Свою лепту обязательно внесут и технологи различных производств, и машиностроители, и пищевики, и многие, многие другие специалисты.

Ну а как же быть практикам, которые ежедневно вынуждены затыкать дыры в технологическом оборудовании, прогрызаемые колдуньей по имени Ржавчина, она же Корро де Ржа, она же мадам Коррозия? Уж, конечно, не ждать пока вырастет стройное дерево Тумтум, а взять «меч» и «щит» и выйти на бой с Бармаглотом. Если все мы дружно навалимся на злодея, ущерб, приносимый им народному хозяйству, сведется к минимуму. В народную копилку добавится сумма, напоминаем, равная годовому бюджету Азербайджана, Молдавии, Латвии, Киргизии, Таджикистана, Армении, Туркмении, Эстонии, а также Грузии, взятых вместе. Прямо скажем, игра стоит свеч, и не только свеч, а ингибиторов, лаков, красок, полимеров и легирующих добавок. Итак, вперед на Бармаглота!

Содержание

Предисловие	3
Глава I. ВРАГ	5
Обглоданные века, или Введение в коррозиоведение	5
С точки зрения истории, науки и инженерии	16
Многоликая, она и ест металлы по-разному	19
За кристаллической решеткой	29
«Коррозионный дом» Эванса	35
«Молекулярная толкотня» — скорость коррозии	43
Электронные «интриги» и пассивация	53
Глава II. ЗАЩИТА	59
По совету Меден	59
Старое, но грозное оружие	64
За среду, которая устраивает металлы	68
Против агрессии	71
Металл на металл	73
Изоляция и покрытия	74
Ломоносов и Дэви — против коррозии	78
«Просто приятная дама» и «дама, приятная во всех отношениях»	82
Солнечный ветер	86
Глава III. НАПАДЕНИЕ	89
На Бережковской набережной, 24	89
Нестареющая слава нержавеющей сплавов	90
Рабочий «пиджачок»	98
Красивая попона железного коня	104
«Кто нам мешает, тот нам поможет»	109
Тайна «метростроевской» коррозии	114
Антиподы катализаторов	116
Ржавчина против ржавчины	123
Подземная защита	127
Учитывая экологический эффект	129
Заменители металлов	133
Послесловие	136

Олег Ильич Жолондковский,
Юрий Александрович Лебедев

БОЙ С ПОЖИРАТЕЛЯМИ МЕТАЛЛА

Главный отраслевой редактор В. Демьянов. Редактор К. Томилина. Мл. редактор Н. Терехина. Худож. редактор М. Бабичева. Художник А. Астрецов. Техн. редактор Н. Лбова. Корректор Н. Мелешкина

ИБ № 6444

Сдано в набор 05.01.84. Подписано к печати 21.06.84. А 11978. Формат бумаги 84 × 108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 7,56. Усл. кр.-отт. 7,98. Уч.-изд. л. 7,77. Тираж 75 000 экз. Заказ 4—182. Цена 25 коп. Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 847718.

Головное предприятие республиканского производственного объединения «Геолиграфкнига», 252057, Киев, ул. Довженко, 3.

О.И.Жолондковский
Ю.А.Лебедев

БОЙ С ПОЖИРАТЕЛЯМИ МЕТАЛЛА

Потери от коррозии металлов во всем мире больше, чем от стихийных бедствий, вместе взятых, включая ураганы и тайфуны. Расходы на покрытие убытков от действия коррозии эквивалентны расходам на ведущие отрасли хозяйства. Достаточно сказать, что продукция каждой шестой домны в мире как бы идет на возмещение этого ущерба. А ведь уже сегодня наука располагает большим арсеналом средств, способных значительно снизить расходы металлов, пожираемых коррозией.

Предлагаемая книга рассказывает о последних достижениях советских и иностранных ученых в области химической защиты металлов, гальванических покрытий, покраски и создании нержавеющей сплавов.

Для широкого круга читателей.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
"ЗНАНИЕ"

