

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
(ВлГУ)**

Кафедра ТФ и КМ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к практическим занятиям по дисциплине

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ

Направление подготовки	22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
Квалификация(степень) выпуска	бакалавр
Форма обучения	очная

Составитель
Д.т.н., профессор Христофоров А.И

Владимир 2019 г.

Данные методические указания включают рекомендации по содержанию и выполнению практических занятий по дисциплине «Коррозия и защита материалов» для студентов направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» ВлГУ.

Методические указания составлены на основе требований ФГОС ВО и ОПОП направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» ВлГУ, рабочей программы дисциплины «Коррозия и защита материалов» Составитель д.т.н. , профессор Христофоров А.И. - Владимир : 2019., 36 с.

Рассмотрены и одобрены на
заседании УМК направления
22.03.01 «Материаловедение и
технологии материалов»
Протокол № 8 от 7.05. 2019 г.

**Рукописный фонд кафедры
ТФиКМ ВлГУ**

Практические занятия

Практические занятия являются формой групповой аудиторной работы в небольших группах для освоения теоретических навыков с целью формирования основных общекультурных и профессиональных компетенций, необходимых для освоения основной образовательной программы (ПК- 4,5,11).

Перечень тем практических занятий

Наименование лабораторной работы	Стр
Практическое занятие №1 Коррозия.	4
Практическое занятие №2 Химическая коррозия металлов	7
Практическое занятие №3 Электро-химическая коррозия металлов	12
Практическое занятие №4 Коррозионно-механическое разрушение металлов	15
Практическое занятие №5 Коррозия в естественных условиях	20
Практическое занятие №6 Коррозия основных конструкционных металлов и сплавов	22
Практическое занятие №7 Разрушение полимеров под действием факторов окружающей среды	27
Практическое занятие №8 . Защита конструкционных материалов от коррозии	29
Практическое занятие №9 Основы ингибиторной защиты	32
Библиографический список	36

Порядок оформления отчета по практическим занятиям

1. Титульный лист
2. Текст теоретической и исследовательской частей
3. Односторонняя печать, формат А4, шрифт 14 пт, расстояние между строками 1 интервал

Практическое занятие №1 Коррозия

Цель выполнения работы: изучить виды коррозии, потери от коррозии, допуски на коррозию

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть занятия.
2. Нарисовать схемы и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
3. Рассказать принцип работы

Теоретическая часть

Коррозия - самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой (агрессивной атмосферой, морской водой, растворами кислот, щелочей, солей, различными газами и т.п.). Под действием агрессивной среды большинство металлов, обладающих в реальных условиях эксплуатации термодинамической нестабильностью, способны самопроизвольно разрушаться, переходя в окисленное состояние.

В ряде случаев протекание коррозионного процесса приводит к более серьезным последствиям, чем потеря массы металла. К наиболее опасным последствиям, обусловливаемым коррозией, относится потеря металлом важных технологических и физико-механических свойств: механической прочности, пластичности, твердости, отражательной способности и т.п. В связи с этим при оценке потерь от коррозии необходим комплексный подход, включающий рассмотрение всех возможных последствий, вызываемых ею.

Потери, от коррозии можно разделить на прямые и косвенные.

Прямые потери - это стоимость заменяемых прокорродировавших изделий (машин, механизмов, трубопроводов, кровельных материалов и т.д.), затраты на защитные мероприятия (гальванические и лакокрасочные покрытия, использование ингибиторов, строительство складских помещений для хранения техники и т.п.) и безвозвратные потери металла (распыление его вследствие коррозии). По подсчетам специалистов, безвозвратные потери металла составляют около 10-15% мировой продукции стали.

Косвенные потери гораздо труднее поддаются подсчету, но даже по приближенной оценке они исчисляются миллиардами долларов. Приведем примеры косвенных потерь.

1. **Простои.** Замена прокорродировавшей трубы нефтеперегонной установки стоит несколько сотен долларов, но недовыработка продукции за время простоя может принести убыток до 20 тыс. долларов в час. Замена поврежденного коррозией котла или конденсатора на крупной электростанции может вызвать недовыработку электроэнергии на 50 тыс. долларов в день. Общая стоимость недовыработки электроэнергии в США из-за коррозионных простоев составляет десятки миллионов долларов в год.

2. **Потери готовой продукции.** В межремонтный период происходят утечки нефти, газа и воды вследствие коррозионных повреждений технических систем; коррозия автомобильного

радиатора ведет к потере антифриза, а утечка газа из поврежденной трубы может привести к взрыву.

3. Потеря мощности. Из-за отложения продуктов коррозии ухудшается теплопроводность поверхностей теплообмена. Уменьшение проходных сечений трубопроводов из-за отложения ржавчины требует повышения мощности насосов. Подсчитано, что увеличение мощности насосов водопроводных систем обходится в миллионы долларов в год. В автомобильных двигателях внутреннего сгорания, где поршневые кольца и стенки цилиндров постоянно корродируют под действием газообразных продуктов сгорания и конденсатов, потери от увеличения потребления бензина и масла сравнимы с потерями от механического износа, а иногда превышают их. Потенциальные потери этого типа в системах преобразования энергии оцениваются в несколько миллиардов долларов в год.

4. Загрязнение продукции. Небольшое количество меди, поступившее в систему в результате коррозии медного трубопровода или латунного оборудования, может испортить целую партию мыла. Соли меди ускоряют старение и порчу мыла и тем самым уменьшают срок его хранения. Примеси металлов могут изменить цвет кра сителей. Свинцовое оборудование нельзя использовать для приготовления и хранения пищевых продуктов из-за токсичности солей свинца. Мягкая вода, проходящая по свинцовым трубопроводам, небезопасна для питья. К этой же группе потерь относится порча продуктов питания из-за ржавления металлических емкостей. Один из заводов, где консервируют фрукты и овощи, терпел убытки около миллиона долларов в год до тех пор, пока не были выявлены и устранены факторы, приводившие к локальной коррозии. Другое предприятие, использовавшее металлические крышки на стеклянных консервных банках, теряло 0,5 млн долларов в год из-за точечной коррозии крышек, что приводило к бактериальному заражению продукции.

5. Допуски на коррозию. Этот фактор является обычным при проектировании реакторов, паровых котлов, конденсаторов, насосов, подземных трубопроводов, резервуаров для воды и морских конструкций. В случаях, когда скорость коррозии неизвестна, а методы борьбы с ней неясны, проектирование таких конструкций значительно усложняется. Надежные данные о скорости коррозии позволяют более точно оценить срок эксплуатации оборудования и упрощают его проектирование. Типичным примером допусков на коррозию может служить выбор толщины стенок подземных нефтепроводов. Расчетная толщина стенки трубопровода диаметром 200 мм и длиной 362 км составляет 8,18 мм (с учетом коррозии), а применение соответствующей защиты от коррозии позволяет уменьшить ее до 6,35 мм, что приводит к экономии 3700 т стали и увеличению полезного объема трубопровода на 5%. Очевидно, что косвенные потери составляют существенную часть общих коррозионных потерь. Однако подсчет косвенных потерь представляет собой трудную задачу даже в пределах одной отрасли промышленности. В ряде случаев потери вообще не могут быть выражены в денежных единицах. К таким случаям относятся аварии, связанные со взрывами, разрушением химического оборудования, или вызванные коррозией катастрофы самолетов, поездов, автомобилей и других транспортных средств, приводящие к потере здоровья или гибели людей.

С развитием промышленного потенциала во всех странах темп роста коррозионных потерь стал превышать темп роста металлического фонда. Это обусловлено двумя основными причинами:

1) изменением структуры областей использования металла.

Раньше металл потреблялся преимущественно железнодорожным транспортом, коммунальным хозяйством и станкостроением. Сейчас возрос удельный вес металлов в отраслях, использующих их в агрессивных средах (химическая, нефтехимическая, целлюлозно-бумажная промышленность, энергетика, автомобилестроение, авиация, морской флот и т.п.);

2) значительным повышением агрессивности атмосферы и естественных вод вследствие их загрязнения промышленными выбросами.

Виды коррозии металлов

По механизму протекания коррозию разделяют на

- химическую и
- электрохимическую

По условиям протекания различают коррозию:

- газовую, обычно протекающую при высоких температурах;
- в неэлектролитах (бензин, керосин и т.д.);
- в электролитах (солях, кислотах щелочах)
- в естественных природных условиях (атмосферную, морскую, подземную);
- под воздействием внешнего тока (электрокоррозию);
- радиохимическую (под воздействием радиоактивного излучения);
- биологическую (под воздействием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов);
- фреттинг-коррозию, или коррозионную эрозию (при одновременном воздействии коррозионной среды и сил трения);
- при кавитации (ударном воздействии коррозионной среды);
- контактную (при контакте металлов, имеющих различные потенциалы);
- щелевую, протекающую в узких щелях и зазорах между отдельными деталями;
- структурную, обусловленную структурной неоднородностью сплава;
- термоконтактную, возникающую за счет температурного градиента, обусловленного неравномерным нагреванием поверхности металла.

По характеру коррозионных поражений различают сплошную (или общую) и местную коррозию.

Сплошная коррозия бывает равномерной (рис. 1 а) и неравномерной (рис. 1 б).

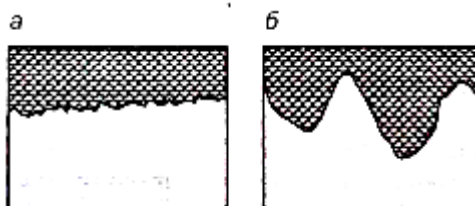


Рисунок 1 Виды сплошной коррозии

сплошная коррозия охватывает всю поверхность металла и протекает на всей поверхности с одинаковой скоростью.

Поверхностная коррозия сосредоточивается на отдельных участках поверхности. Наиболее часто встречаются следующие ее разновидности: пятнистая (рис. 2, а), язвенная (рис. 2, б), точечная (рис. 2, в), сквозная (рис. 2, г), нитевидная под покрытием (рис. 2, д), подповерхностная (рис. 2, е). Подповерхностная коррозия начинается с поверхности, но распространяется преимущественно под поверхностью металла, вызывая его вспучивание и расслоение.

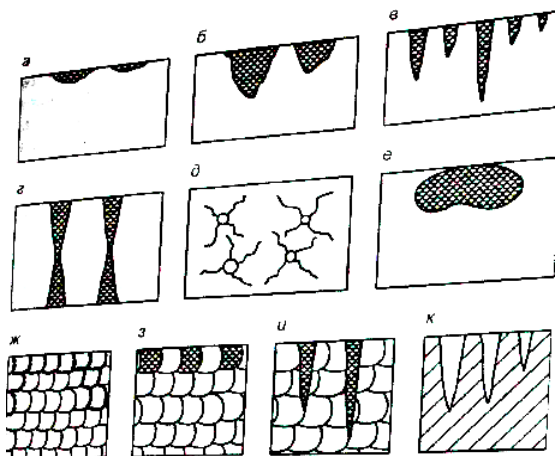


Рис. 2. Виды местной коррозии

При межкристаллитной коррозии (рис. 2, ж) разрушение сосредоточено по границам зерен металла. Для сплавов характерна избирательная коррозия, которой подвергаются отдельные компоненты сплава (рис. 2, з). Возможна и внутрикристаллитная (транскристаллитная) коррозия (рис. 2, и). При одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений

наблюдается коррозионное растрескивание (рис. 2, к). Невозможно дать ответ на вопрос о том, какой из видов коррозионного разрушения наиболее опасен. Это зависит от условий эксплуатации изделий. Например, для силовых элементов конструкций наиболее опасны межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание, для резервуара, трубопровода или реактора — точечная либо язвенная, для поверхностей трения, электрических контактов, высокочастотных волноводов - сплошная коррозия. В некоторых случаях опасна не столько сама коррозия, сколько загрязнение поверхности ее продуктами (декоративные покрытия, зеркала). В этом случае самой нежелательной является сплошная коррозия равномерного типа.

Контрольные вопросы

1. Коррозия. Прямые потери
2. Косвенные потери: простои, потери готовой продукции, потеря мощности, загрязнение продукции.
3. Допуски на коррозию.
4. Классификация видов коррозии металлов

Практическое занятие №2 Химическая коррозия металлов

Цель выполнения работы: изучить химическую коррозию металлов

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть занятия.
2. Нарисовать схемы, диаграммы и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
3. Рассказать принцип работы

Теоретическая часть

1. Термодинамическая вероятность образования продуктов окисления на поверхности металла Коррозия металлов - самопроизвольный процесс. Критерием самопроизвольного протекания процесса в термодинамике является свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) AG . Из термодинамики известно, что условием принципиальной осуществимости самопроизвольного процесса является уменьшение свободной энергии Гиббса, т.е. условие $AG < 0$. Для большинства соединений металлов AG имеет отрицательные значения, что свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания реакции окисления металла с образованием соответствующего соединения. Например: $\Delta G_{298} = -318,19$ кДж/моль для реакции $Zn + 1/2 O_2 \rightarrow ZnO$ свидетельствует о том, что цинк может самопроизвольно окисляться. Чем ниже значение AG , тем сильнее стремление металла к коррозии. Так, алюминий в щелочной среде будет корродировать более интенсивно ($\Delta G_{298} = -1141,3$ кДж/моль), чем железо в соляной кислоте ($\Delta G_{298} = -304,2$ кДж/моль).

2. По степени термодинамической нестабильности все металлы делятся на пять групп:

1. Металлы повышенной нестабильности (неблагородные):

Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg., Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Могут корродировать даже в нейтральных водных средах.

2. Металлы термодинамически нестабильные (неблагородные):

Cd, In, Co, Ni, Mo, Pb, W . Устойчивы в нейтральных средах в отсутствие кислорода.

3. Металлы промежуточной термодинамической стабильности (полублагородные): Bi, Sb, Re, Cu, Tc, Ag, Rh. Устойчивы в кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода.

4. Металлы высокой стабильности (благородные): Hg, Pd, Ir, Pt.

5. Металл полной стабильности: Au.

Как видно из классификации, во влажной атмосфере очень немногие металлы (4-й и 5-й групп) можно рассматривать как устойчивые. Почему же в таком случае возможно техническое применение железа и его сплавов, а тем более алюминия и титана, магниевых сплавов? Дело в том, что термодинамика, давая оценку принципиальной возможности протекания коррозионного процесса, не позволяет судить о его скорости, устанавливающейся в реальных условиях.

3. Реальная скорость коррозии определяется многими факторами: состоянием поверхности металла и особенностями его структуры, температурой, составом и скоростью движения коррозионной среды, механическими напряжениями и др. Скорость коррозионного процесса определяется протеканием следующих основных стадий:

1) доставка к поверхности металла коррозионно-активных

частиц (ионов, молекул), осуществляемая посредством диффузии или конвекции. Скорость диффузии определяется уравнением

$$u_d = k_d S dc/dx$$

где k_d - коэффициент диффузии (возрастает с увеличением температуры); S - площадь сечения, через которое протекает диффузия; dc/dx - градиент концентраций диффундирующих частиц;

2) взаимодействие частиц и металла (химическая реакция), протекающее во многих случаях многостадийно. Скорость реакции (количество вещества, реагирующего в единицу времени) определяют по формуле

$$u_p = kpC \exp(-W/RT)$$

где kp - константа скорости реакции; C - концентрация частиц; W - энергия активации; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура;

3) отвод продуктов коррозии от поверхности металла, осуществляемый за счет диффузии. Продукты коррозии часто играют решающую роль в торможении коррозионного процесса, например путем образования пленок на поверхности металлов, тормозящих проникновение коррозионно-активных частиц.

4. Показатели коррозии

А) Прямые показатели коррозии:

- убыль или увеличение массы, отнесенные к единице поверхности металла;
- глубина коррозии;
- доля поверхности, занятая продуктами коррозии;
- количество коррозионных язв или точек на единице поверхности;
- объем выделившегося с единицы поверхности водорода или поглощенного кислорода;
- время до появления первого очага коррозии;
- время до появления коррозионной трещины или полного разрушения образца;
- сила тока коррозии.

Б) Косвенные показатели коррозии:

- изменение физико-механических свойств металла (предела прочности при испытаниях на сжатие и разрыв, относительного удлинения, отражательной способности и др.);
- изменение электросопротивления.

5. Некоторые из приведенных показателей, отнесенные к времени развития коррозионного процесса, выражают скорость коррозии, например в случае равномерной коррозии ее скорость может быть определена по формуле

$$v = \Delta m / (S\tau),$$

где Δm - убыль (увеличение) массы ; S - площадь поверхности; τ — время.

Обычно v выражают в таких единицах: $г/(м^2 \cdot ч)$ или $мг/(см^2 \cdot сут)$.

Весовой показатель не всегда удобен, особенно если сравнивается коррозия металлов разной плотности. В таких случаях лучше пользоваться глубинным показателем коррозии, т.е. средней глубиной проникновения коррозионного разрушения в металл:

$$П = 8,76 v/\rho \text{ (мм/год)}$$

где 8,76 - коэффициент для перехода от измерения весового показателя скорости коррозии в расчете на 1 ч к глубинному показателю в расчете на 1 год

(24 ч x 360 = 8760 ч); v — скорость коррозии, $г/(м^2 \cdot ч)$; ρ - плотность, $г/см^3$.

В том случае, если коррозия имеет местный характер, скорость ее не может быть точно охарактеризована весовым или глубинным показателем. При питтинговой коррозии необходимо определять максимальный глубинный показатель.

6. При межкристаллитной коррозии и коррозионном растрескивании скорость коррозии количественно характеризуется механическим показателем коррозии, например по потере прочности K_σ :

$$K_\sigma = [(\sigma_0 - \sigma_1) / \sigma_0] \cdot 100\%$$

где σ_0 - предел прочности до коррозии; σ_1 — предел прочности после коррозии, рассчитанный по отношению к первоначальной площади сечения металлического образца. Для грубой оценки коррозионной стойкости металлов существует десятибалльная шкала (табл. 1).

Таблица 1. Шкала коррозионной стойкости

Группа стойкости	Глубинный показатель коррозии, мм в год	Балл
Совершенно стойкие	0,001	1
Весьма стойкие	0,001-0,005	2
	0,005-0,01	3
Стойкие	0,01-0,05	4
	0,05-0,1	5
Понижено стойкие	0,1-0,5	6
	0,5-1,0	7
Малостойкие	1,0- 5,0	8
	5,0-10	9
Нестойкие	10	10

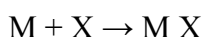
Химический механизм коррозионного разрушения металлов имеет место при их соприкосновении с сухими газами при высоких температурах или с неэлектролитами. Особенностью

коррозии этого вида, отличающей ее от электрохимической, является протекание в одном химическом акте, в то время как электрохимическая коррозия протекает за счет сопряженных реакций окисления и восстановления, часто разделенных пространственно.

7. Наиболее важным видом химической коррозии является газовая коррозия, под которой понимают взаимодействие металлов и газов (прежде всего кислорода) при высокой температуре. Такая коррозия имеет место при термической обработке металлов, при работе деталей и конструкций в двигателях и энергетических установках и т.д. Способность металлов сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах называется **жаростойкостью**, а способность сохранять при этом высокие механические свойства - **жаропрочностью**. Это разные понятия. Металл может быть жаростойким, но не жаропрочным, и наоборот. Например, сплавы алюминия при температуре 400 ...450 °С жаростойкие, но не жаропрочные, а быстрорежущая вольфрамовая сталь при температуре 600 ...700 °С жаропрочная, но нежаростойкая. Сплавы на основе никеля и хрома и жаропрочные и жаростойкие.

Критерием возможности протекания коррозионного процесса является изобарно-изотермический потенциал AG . Условие самопроизвольного протекания процесса коррозии (окисления металла) выражает неравенство $AG < 0$. При положительном значении AG процесс протекает в обратном направлении и металл восстанавливается из продуктов коррозии.

8. При газовой коррозии в качестве окислителей могут выступать кислород, водяной пар, сероводород, галогены, сера и т.д. В общем случае протекание химического процесса между металлом (М) и окислителем (Х) может быть представлено уравнением



Контрольные вопросы

- 1 Термодинамическая вероятность образования продуктов окисления на поверхности металла.
2. Степень термодинамической нестабильности металлов
3. Реальная скорость коррозии.
4. Показатели коррозии
5. Скорость равномерной коррозии.
6. Скорость межкристаллизационной коррозии.
7. Газовая коррозия, жаропрочность, жаростойкость.
8. Окислители и химический процесс газовой коррозии

Практическое занятие №3 Электро-химическая коррозия металлов

Цель выполнения работы: изучить процессы, протекающие при электрохимической коррозии

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть лабораторного занятия.
2. Нарисовать диаграммы и объяснить влияния различных факторов на свойства изделия.
3. Изучить диаграммы и рассказать принцип определения условий коррозии

Теоретическая часть

1. Термодинамика электрохимической коррозии. Процесс электрохимической коррозии можно рассматривать как совокупность двух сопряженных реакций - анодной (окисление) и катодной (восстановление): $M - z\tilde{e} \rightarrow M^{z+}$; $D + z\tilde{e} \rightarrow [Dz\tilde{e}]$,

где D - деполяризатор (окислитель), присоединяющий к себе z электронов \tilde{e} , освобождающихся в результате анодной реакции.

Термодинамическую возможность протекания коррозионного процесса можно определить с помощью уравнения $-\Delta G = zFE$,

где F – число Фарадея; E – разность потенциалов, характеризующих катодную и анодную реакцию.

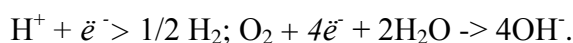
Согласно уравнению Нернста. $\varphi_k = \varphi_{D/[Dz\tilde{e}]}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_D$; $\varphi_a = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_M$.

Где φ^0 – стандартные потенциалы, a – активность соответствующих ионов

Чем более электроотрицателен электродный потенциал, тем менее стабилен металл.

Коррозия возможна, если $\Delta G < 0$. Коррозия невозможна, если $\varphi_k < \varphi_a$. Здесь φ_k - катодный потенциал, φ_a - анодный потенциал. При этом необходимо учитывать конкретные анодную и катодную реакции. Анодная реакция определяется природой соответствующего металла.

Реакция катодной деполяризации протекает при взаимодействии освобождающихся электронов с ионами (водорода, металла), анионами кислот, нейтральными молекулами (кислородом, пероксидом водорода), нерастворимыми оксидами и гидроксидами или с органическими соединениями. К основным катодным реакциям относятся водородная и кислородная деполяризация:



На рис. 1 представлена диаграмма потенциал (ϕ) - водородный показатель (pH), позволяющая оценить возможность протекания коррозии с водородной и кислородной деполяризацией.

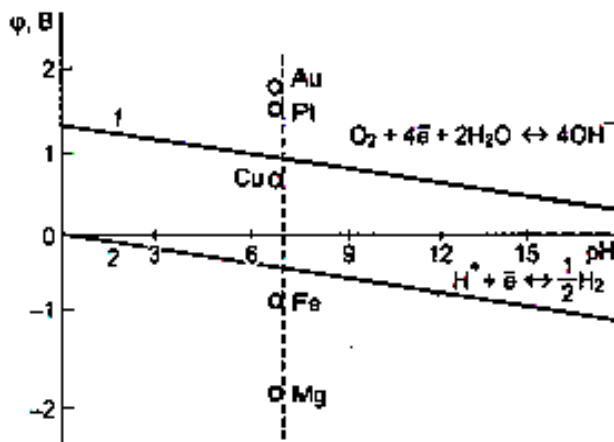


Рисунок 1 Диаграмма ϕ - pH
Те металлы, потенциалы которых располагаются ниже линии равновесия кислородного или водородного электрода (кривые 1 и 2 соответственно), могут корродировать с водородной или кислородной деполяризацией. Металлы, потенциалы которых выше линии равновесия кислородного электрода, корродировать не должны. Они корродируют только в том случае, если в растворе содержится

какой-либо другой деполяризатор (помимо H^+ и O_2), потенциал восстановления которого положительнее потенциалов окисления этих металлов.

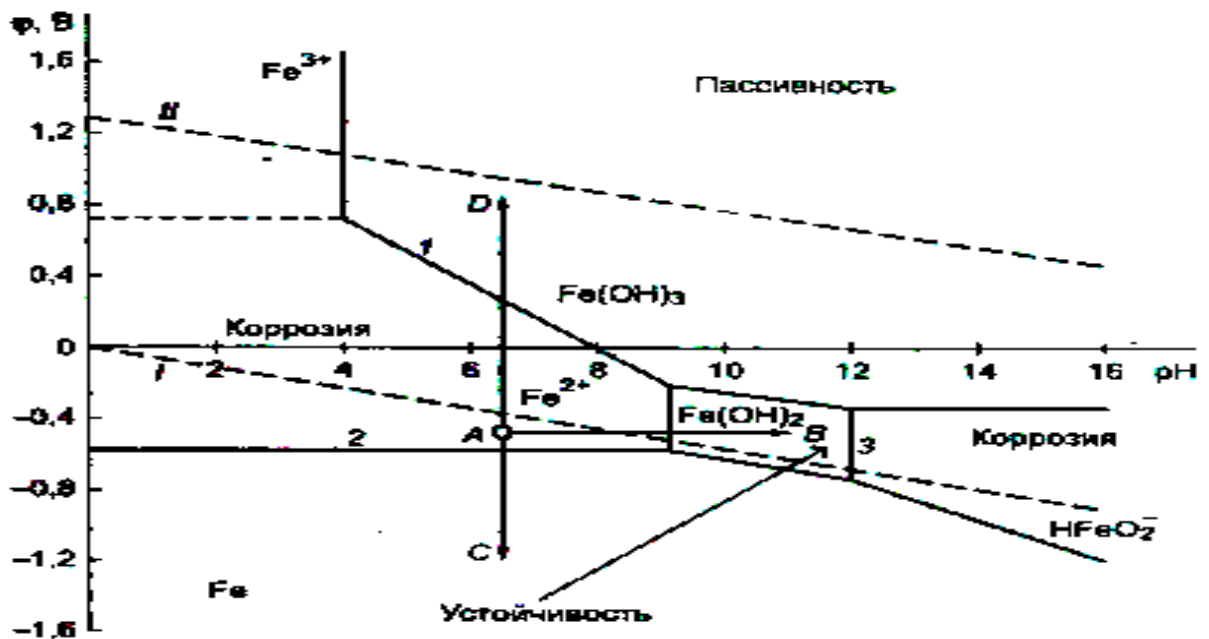


Рисунок 2. Диаграмма Пурбе для железа: I, II - равновесные потенциалы соответственно водородного и кислородного электродов

При решении проблем, связанных с коррозией, очень полезно использование диаграмм ϕ — pH, называемых также *диаграммами Пурбе* (по имени бельгийского ученого, предложившего их). На рисунке 2 представлена упрощенная диаграмма Пурбе для железа, помещенного в водный раствор электролита при температуре 25 °C и концентрации ионов металла 10 моль/л. Наклонная штриховая линия I выражает равновесный потенциал водородного элект-

трода в зависимости от рН, штриховая линия II - равновесный потенциал кислородного электрода. Оба этих потенциала уменьшаются на 0,059 В при возрастании рН. Между линиями I и II находится область термической устойчивости воды, ниже линии I происходит восстановление воды с выделением водорода, выше линии II - окисление воды с выделением кислорода. Непрерывные линии определяют границы участков устойчивости, пассивности и коррозии железа при разных значениях потенциала ϕ и рН. Все наклонные линии соответствуют равновесиям процессов окисления и восстановления, зависящим от рН, например:

$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \tilde{e}^-$ (линия 1). Горизонтальные линии соответствуют равновесиям, не зависящим от рН: $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\tilde{e}^-$ (линия 2). Вертикальные линии соответствуют равновесиям, не зависящим от потенциала: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ (вертикальный участок линии I); $\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$ (линия 3). Учитывая, что точка A на диаграмме отвечает потенциалу железного электрода, находящегося в равновесии с ионами Fe, с помощью диаграммы можно определить способы торможения коррозии железа:

- 1) путем повышения рН (подщелачивания) раствора (точка B на рисунке 2);
- 2) путем катодной поляризации и уменьшения электродного потенциала железа до значений, соответствующих области устойчивости (точка C), в которой металл находится в состоянии термодинамической устойчивости;
- 3) путем анодной поляризации и увеличения электродного потенциала железа до значений, соответствующих пассивной области (точка D), когда возникающий на поверхности железа оксид образует тонкую сплошную хорошо прилегающую к ней защитную пленку, предохраняющую металл от коррозии.

Диаграммы Пурбе позволяют оценить возможность коррозии, но не её скорость

Контрольные вопросы:

1. Термодинамика электрохимической коррозии
2. Катодные реакции
3. Анализ диаграммы потенциал- водородный показатель
4. Анализ диаграммы Пурбе
5. Способы торможения коррозии железа

Практическое занятие №4 Коррозионно-механическое разрушение металлов

Цель выполнения работы: изучить коррозионно-механическое разрушение металлов

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть занятия.
2. Представить рисунки и влияние различных факторов на коррозию
3. Рассказать принцип работы

Теоретическая часть

1. В процессе эксплуатации изделия из металлов часто подвергаются одновременному воздействию механических напряжений и коррозионно-активных сред. В этом случае механические напряжения могут изменять условия коррозии и ее конечный результат. Механические напряжения могут быть *внутренними*, обусловленными термической или механической обработкой, и *приложенными извне*. Последние подразделяют на *статические* и *переменные* (многократно изменяющиеся). Внутренние напряжения могут быть *растягивающими* и *сжимающими*, причем в каждой отдельной детали суммы тех и других равны. В случае приложения растягивающих напряжений величина и знак изменения электродного потенциала определяются: повышением свободной энергии и связанным с этим понижением термодинамической устойчивости металла; разрушением первичных защитных пленок; изменением адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащихся в растворе.

Понижение термодинамической устойчивости металла. При стандартных условиях в отсутствие напряжений электродный потенциал металла

$$\varphi^{\circ}_{M^{z+}/M} = \Delta G_a^{\circ} / (96,5z),$$

$$\varphi^{\circ}_{M^{z+}/M}$$

- стандартный электродный потенциал ненапряженного металла, В; ΔG_a° - стандартное изменение энергии Гиббса анодного процесса; z - число электронов, участвующих в анодном процессе. Изменение энергии Гиббса анодного процесса где $\Delta G_{M^{z+}}^{\circ}$ - стандартная энергия Гиббса катионов металла; ΔG_M° - стандартная энергия Гиббса ненапряженного металла $\Delta G_M^{\circ} = 0$

Для ненапряженного металла $\Delta G_M^{\circ} = 0$

$$\Delta G_a^{\circ} = \Delta G_{M^{z+}}^{\circ} - \Delta G_M^{\circ}$$

2. Влияние статистических напряжений на скорость коррозии

В следствии изменения электрохимических характеристик металлов под действием деформации изменяется и скорость их коррозии. На нее оказывает влияние напряжений, характер катодного и анодного пространств. Как видно из рисунка 1, в растворе серной кислоты с до-

бавкой хлорида натрия (кривая 1) скорость коррозии в случае приложения растягивающих напряжений увеличивается в большей степени, чем в чистой серной кислоте (кривая 2). Это обусловлено тем, что скорость коррозии ненапряженной стали в серной кислоте при добавлении хлорида натрия снижается за счет адсорбции анионов хлора.

В случае приложения растягивающих напряжений адсорбция анионов хлора тормозится, в результате чего v_{σ}/v возрастает более резко, чем в чистой серной кислоте. При коррозии с кислородной деполяризацией степень влияния растягивающих напряжений на скорость коррозии зависит от сил коррозионного и предельного диффузионного токов.

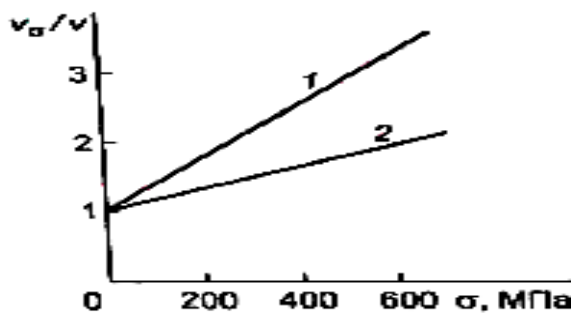


Рис. 4.1. Зависимость степени увеличения скорости коррозии стали (v_{σ}/v) в случае приложения растягивающих усилий от состава среды :
1 - 20% H₂SO₄; 2 - 20% H₂SO₄, + 30 г/л NaCl;
 v_{σ}/v — скорость коррозии соответственно напряженной и ненапряженной стали

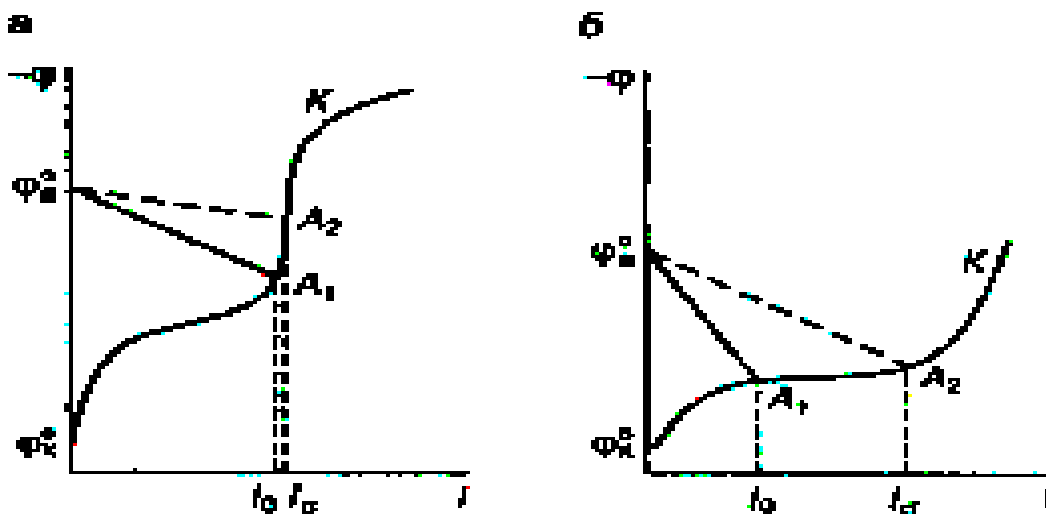


Рис.4. 2. Зависимость скорости коррозии напряженной стали от соотношения силы коррозионного тока $I_{кор}$ и предельного диффузионного тока $I_{д}$: а - $I_{кор} \approx I_{д}$; б - $I_{кор} \ll I_{д}$. I_0 - сила коррозионного тока соответственно: для ненапряженной и напряженной стали

3. Коррозионное растрескивание. *Коррозионным растрескиванием* называют растрескивание металлов при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих напряжений. Это один из наиболее опасных видов коррозии. Ему присущи следующие особенности:

- хрупкий характер трещин; □ направление трещин, перпендикулярное к растягивающим напряжениям; □ образование межкристаллитных, транскристаллитных или смешанных трещин с разветвлениями;

- зависимость промежутка времени до растрескивания от уровня приложенных извне растягивающих напряжений. Коррозионное растрескивание наблюдается у многих сталей и сплавов, но только в некоторых коррозионных средах. Процесс развития трещины состоит из трех стадий:

I - инкубационная - образование на поверхности металла первичных микротрещин;

II - развитие коррозионной трещины; III - конечное лавинообразное разрушение.

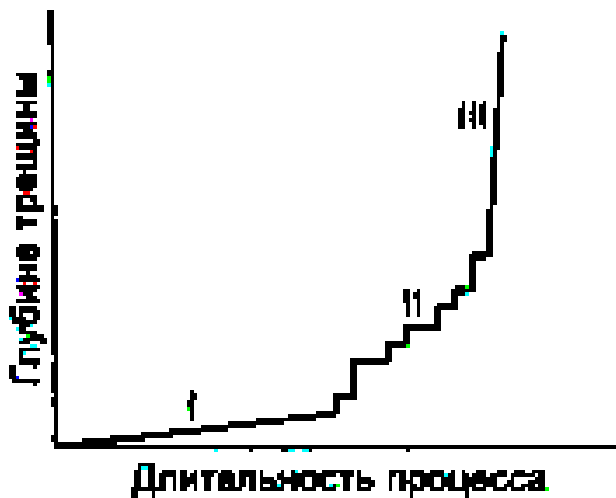


Рис. 4.3. Развитие коррозионной трещины

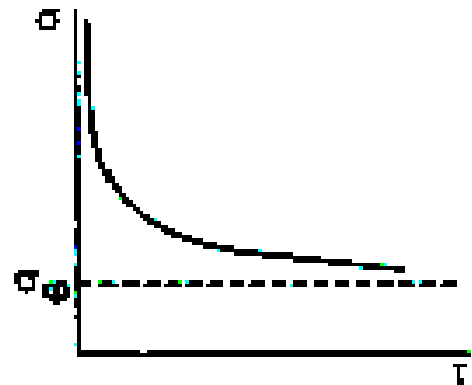


Рис. 4.4. Зависимость времени до трещины растрескивания (τ) от уровня растягивающих напряжений (σ).

Как видно из рис. 4.3, на стадии I скорость развития трещины невелика, на стадии II происходит ее скачкообразное увеличение, а на стадии III наблюдается лавинообразное механическое разрушение. Наиболее продолжительна стадия I (>85% общего времени растрескивания). Считается, что процесс коррозионного растрескивания имеет электрохимическую природу. При этом концентратор напряжения является анодом, а остальная поверхность - катодом. Для образования трещин необходимы следующие условия:

- неравномерное распределение растягивающих усилий;
- наличие коррозионной среды, увеличивающей скорость коррозии под напряжением и локализующей анодный процесс;
- скорость коррозии в месте концентратора напряжений (u_1), большая, чем скорость коррозии на остальной поверхности (u_2). Скорость развития коррозионной трещины

определяется разностью $u_1 - u_2$. Все, что способствует увеличению u_1 и уменьшению u_2 , приводит к повышению склонности сплава к растрескиванию.

4. Коррозионная усталость Растрескивание металлов под воздействием знакопеременной нагрузки или периодической динамической нагрузки называют *усталостным разрушением*. Чем больше приложенное в каждом цикле напряжение, тем быстрее разрушается металл. Максимальное напряжение, при котором усталостное разрушение при комнатной температуре не наступает через 10^7 и более циклов, называется *пределом усталости (пределом выносливости)*. Для сталей реальный предел усталости (σ_{-1}) составляет около половины прочности на растяжение.

Усталостная прочность любого металла - это напряжение, ниже которого металл не разрушается при заданном числе циклов. Переменное напряжение, которое вызывает коррозионную усталость металла через заданное число циклов (10^7), называется *условным пределом коррозионной усталости* или *условным пределом коррозионно-усталостной прочности*.

5. Фреттинг – коррозия. (коррозия при трении) – это усталостное или коррозионно-усталостное разрушение металла, происходящее на поверхности раздела двух контактирующих друг с другом тел, причем оба они (или одно из них) металлические и слегка скользят относительно друг друга. Скольжение например, при вибрации) имеет обычно колебательный характер. Фреттинг-коррозия часто является причиной разрушения рессор, головок болтов и заклепок, деталей самоустанавливающихся подшипников, деталей на горячей посадке, контактов реле и других механизмов, подвергающихся вибрации

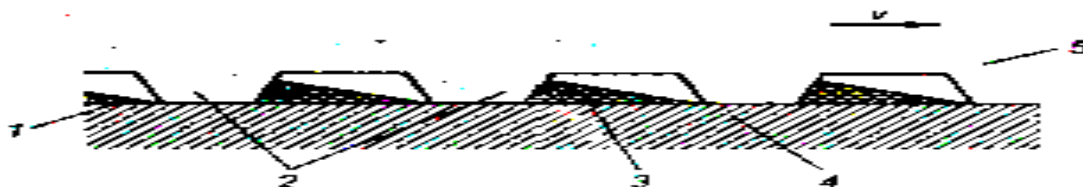


Рис. 4.5. Механизм процессов, протекающих при фреттинг-коррозии:
1 - поверхность раздела; 2 — выступы (шероховатость); 3 — оксид;
4 - металл; 5 - контртело

6. Коррозия при кавитации Жидкая коррозионная среда может оказывать механическое воздействие на поверхность металла вследствие *кавитации* (от лат. *cavitas* — пустота) - возникновения при определенных условиях парогазовых пузырьков в потоке жидкости и последующего уменьшения и исчезновения этих пузырьков при перемещении их в зоны с более высоким давлением. Сжатие пузырьков происходит с большой скоростью, в результате чего поверхность металла, контактирующего с жидкостью, подвергается гидравлическим ударам, которые создают пульсирующие напряжения и могут разрушать не только поверхностные пленки, но и металл в микрообъемах. Одновременное воздействие механических напряжений

и коррозионной среды ускоряет разрушение металла. Существует предположение, что большая потеря массы металла в коррозионной среде объясняется локальной коррозионной усталостью. Кавитационной эрозии подвержены роторы насосов, поверхности гребных винтов, лопадки водяных турбин, цилиндры дизельных двигателей, охлаждаемые водой. Для уменьшения таких разрушений металла рекомендуется эксплуатировать центробежные насосы при высоких давлениях, препятствующих образованию пузырьков. Деаэрация воды уменьшает разрушение турбинных лопаток. Эластичные покрытия (резина, неопрен) придают устойчивость к разрушениям этого типа. Уменьшить склонность изделий к кавитационной эрозии можно, изменив их форму и чистоту обработки, а также добавив в раствор ПАВ.

Контрольные вопросы

- 1 Классификация механических напряжений
2. Влияние статистических напряжений на электро-химическое поведение сплавов
2. Влияние статистических напряжений на скорость коррозии.
3. Коррозионное растрескивание.
4. Коррозионная усталость
5. Фреттинг –коррозия.
- 6.Коррозия при кавитации

Практическое занятие №5. Коррозия в естественных условиях

Цель выполнения работы: изучить протекание коррозии в естественных условиях

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть занятия.
2. Нарисовать схемы установок и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
3. Рассказать принцип работы

Теоретическая часть

Локальной называют коррозию, при которой металлы и сплавы разрушаются на отдельных участках, тогда как остальная поверхность почти не разрушается. Наиболее опасные виды локальной коррозии - межкристаллитная, контактная, щелевая и точечная (питтинговая). *Межкристаллитная коррозия* (МКК) представляет собой разрушение сплава, локализованное на границах его зерен. К ней склонны нержавеющие стали (Fe - Cr, Fe - Cr - Ni), алюминиевые сплавы (Al - Si, Al - Mg - Si, Al - Mg - Si), никелевые сплавы (Ni - Mo, Ni - Cr - Mo) и некоторые другие.

Контактной коррозией (КК) называют электрохимическую коррозию, вызванную контактом металлов, имеющих в данном электролите разные стационарные потенциалы. При этом возникает коррозионный гальванический элемент, работа которого влияет на скорость коррозии каждого контактирующего металла.

Щелевой коррозией (ЩК) называют коррозию в щелях и зазорах между металлами, а также в местах неплотного контакта металла с неметаллическим коррозионно-инертным материалом.

Большинство металлоконструкций эксплуатируется в атмосферных условиях, поэтому *атмосферная коррозия* (АК) - наиболее распространенный вид коррозии. Ее протекание возможно при наличии влаги на поверхности металла, вследствие чего степень и длительность увлажнения поверхности металла - важнейшие факторы, определяющие опасность АК. Относительная влажность, соответствующая началу адсорбционной конденсации влаги, называется *критической влажностью*. Она зависит от природы металла, его состояния и от степени загрязнения воздуха. В области *сухой коррозии* (I) конденсации влаги на поверхности практически нет; коррозия протекает по химическому механизму. В области *влажной коррозии* на поверхности металла присутствует адсорбционная пленка влаги; коррозия протекает с анодным торможением.

Подземная коррозия В почве находится большое количество металлоконструкций. Из-за коррозии эти конструкции приходится постоянно ремонтировать и заменять. Скорость коррозии возрастает с увеличением глубины залегания металлоконструкций, но не бесконечно. Коррозия в почве протекает с кислородной деполяризацией. В кислых почвах возможна и водородная деполяризация. Эмпирическое уравнение, связывающее максимальную

глубину раковины коррозии (P) с временем эксплуатации трубопровода (t), имеет следующий вид:

$$P = K \times n \times t,$$

где K - коэффициент пропорциональности; n - константа, зависящая от степени аэрации почвы: в хорошо аэрируемых грунтах $n = 0,1 \dots 0,2$ (песок, суглинок), в слабо аэрируемых (торф, тяжелые глины) $n = 0,6 \dots 0,7$. В большинстве почв процесс протекает с катодным контролем.

Борьба с подземной коррозией сводится обычно либо к нанесению защитных и изолирующих металлических покрытий, либо к электрохимической (протекторной, катодной) защите.

Биологической коррозией называют коррозию металла вследствие жизнедеятельности микроорганизмов. В почвогрунтах и природных поверхностных водах содержится огромное как по численности, так и по разнообразию количество популяций микроорганизмов (бактерии, грибы, водоросли, простейшие и т.д.). В настоящее время можно считать установленным, что из всех микроорганизмов наибольшую роль в коррозии играют бактерии - первые живые организмы на Земле. Установлено, что в анаэробной нейтральной почвенной среде при наличии сульфатвосстанавливающих бактерий скорость коррозии может быть очень большой.

Морская коррозия Морская вода содержит большое количество солей (3,0...3,5%), в том числе ионов - активаторов коррозии. Она имеет нейтральную или слабощелочную реакцию (рН — 7,2...8,6), характеризуется большой электропроводностью, высоким содержанием кислорода (до 8 мг/л). Все это способствует интенсивной коррозии металлов с кислородной деполяризацией в морской воде. Для защиты корпусов морских судов от коррозии применяют лакокрасочные покрытия на виниловой, фенолформальдегидной, каменноугольной и битумной основах. В покрытия для подводной части судов вводят вещества, токсичные для микроорганизмов (CuO, HgO и др.). Из металлических покрытий чаще всего применяют кадмиевые. Цинковые покрытия менее устойчивы к морской коррозии.

Коррозия, вызванная блуждающими токами, — это электрохимическая коррозия металла, обусловленная действием блуждающих токов. Основными источниками блуждающих токов в земле являются электрифицированные железные дороги, трамвай, метрополитен, шахтный электротранспорт, линии электропередачи постоянного тока по системе провод - земля. Особенность коррозии, вызванной блуждающими токами, заключается в том, что ее скорость практически не ограничена скоростью доставки кислорода, как при почвенной коррозии.

В реальных условиях протекания процесса электрохимической коррозии стальных трубопроводов в анодных зонах основными факторами, определяющими потери металла, являются параметры наложенного тока.

Контрольные вопросы:

1. Локальная коррозия
2. Атмосферная коррозия
3. Подземная коррозия
4. Биологическая коррозия в почве
5. Морская коррозия
6. Коррозия, вызванная блуждающими токами.

Практическое занятие №6 Коррозия основных конструкционных металлов и сплавов

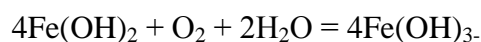
Цель выполнения работы: изучить коррозию основных конструкционных металлов и сплавов

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть занятия.
2. Нарисовать схемы установок и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
3. Рассказать принцип работы

Теоретическая часть

1. Стандартный электродный потенциал процесса окисления железа $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ равен $-0,44 \text{ В}$, а процесса $\text{Fe} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ равен $-0,037 \text{ В}$. Поэтому при коррозии железо переходит в раствор в виде катионов Fe^{2+} . Оно может корродировать и с кислородной, и с водородной деполяризацией. В нейтральных растворах коррозия железа протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Образующиеся при этом продукты (катионы Fe^{2+} и анионы OH^-) взаимодействуют с образованием гидроксида железа (II) белого цвета, который окисляется до гидроксида железа (III) бурого цвета:



При дальнейшем превращении этих продуктов образуется ржавчина, состав которой можно выразить уравнением $n\text{Fe}_2\text{O}_3 + m \text{FeO} + q\text{H}_2\text{O}$.

Влияние кислорода и анионов. С увеличением содержания кислорода в коррозионной среде скорость коррозии железа вначале возрастает, достигая максимального значения (для водных растворов) при содержании кислорода $16 \text{ см}^3 / \text{дм}^3$, затем уменьшается. Последнее обусловлено пассивацией железа за счет образования оксидной пленки. В нейтральных растворах хлоридов или сульфатов увеличение концентрации соли приводит к экстремальному изменению скорости коррозии. При этом для раствора NaCl максимум скорости соответствует 3% -

й концентрации раствора. При меньшем содержании NaCl анионы Cl⁻ активируют и облегчают анодный процесс, при большем содержании уменьшается растворимость кислорода. В присутствии анионов NO₂⁻, CrO₄⁻ и других скорость коррозии железа понижается и может быть сведена к нулю за счет торможения анодного процесса насыщенный раствор которого имеет рН = 9,5. При большем рН железо пассивируется и скорость коррозии уменьшается.

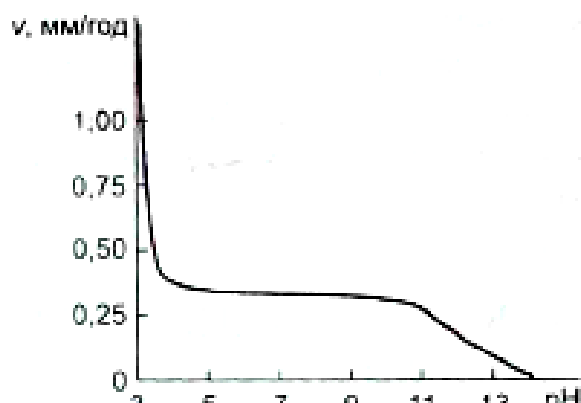


Рис 5.1. Зависимость скорости коррозии железа в водном растворе от кислотности среды

В концентрированных щелочах при повышенной температуре скорость коррозии может снова увеличиться за счет образования гипоферрита FeO₂²⁻, при этом выделяется водород. В неокислительных кислотах (HCl, H₂SO₄ разб.) коррозия железа происходит с водородной деполяризацией. Введение в H₂SO₄ ионов Cl⁻, Br⁻, I⁻ уменьшает скорость коррозии железа вследствие их адсорбции на поверхности металла и торможения анодного и катодного процессов.

Ингибирующее действие на коррозию железа в кислотах оказывают также многие органические вещества, молекулы которых содержат серу, азот, фосфор, кислород и соединения с ненасыщенными связями.

Атмосферная коррозия железа. Она протекает с кислородной деполяризацией. При этом под тонкой пленкой влаги коррозия идет более интенсивно, чем при полном погружении материала в электролит. Критическая влажность для чистого железа в чистом воздухе составляет примерно 100%, при содержании 0,1% SO₂ - 70, а при наличии на поверхности ржавчины - 55—65%. Коррозии железа способствует загрязнение воздуха SO₂, HCl, H₂S, Cl₂, NaCl, NaSO₄, а также частичками угля. Образовавшиеся продукты коррозии оказывают защитное действие, поэтому скорость АК со временем снижается. Например, в условиях промышленной атмосферы скорость АК железа за 9 лет снижается в 20 раз. Следует отметить, что это не относится к прокатной окалине, которая всегда усиливает коррозию.

Коррозия низколегированных сталей.

Сталь — основной конструкционный материал. Компонентом, во многом определяющим механические свойства сталей, является углерод, в низколегированных сталях наибольшее его количество содержит цементит. Электродный потенциал цементита обычно более положителен, чем остальных структурных составляющих стали, поэтому он работает в качестве катода. При коррозии в атмосферных условиях цементит и другие катодные составляющие мало влияют на скорость коррозии. В кислых средах при протекании коррозии с водородной

деполяризацией влияние цементита весьма велико. В общем повышение содержания углерода в стали увеличивает скорость ее коррозии в кислотах. Скорость коррозии стали возрастает также с увеличением содержания карбидов, которое зависит от температуры отпуска: с повышением температуры оно сначала возрастает, а затем уменьшается. Этим же обусловлена аналогичная зависимость скорости коррозии стали от температуры отпуска (рис. 2).

Изменение содержания основных легирующих элементов в низколегированных сталях не оказывает существенного влияния на скорость коррозии. Присутствие серы увеличивает скорость атмосферной коррозии и коррозии в кислотах. Медь (0,3...0,8%) заметно повышает устойчивость низколегированных сталей к атмосферной коррозии.

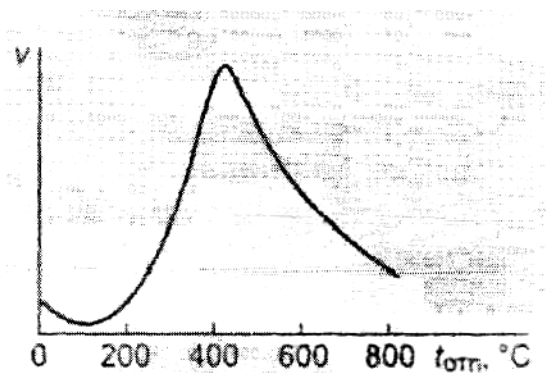


Рисунок 5.2. Зависимость скорости коррозии стали от температуры отжига

Высокохромистые стали. Сталь с содержанием хрома не менее 12% переходит в пассивное состояние. При этом скорость коррозии снижается. В кислотах-неокислителях (HCl, H₂SO₄ разб.) с увеличением содержания хрома скорость коррозии стали растет, а в кислотах-окислителях (HNO₃, H₂SO₄ конц.) снижается. Коррозионная стойкость этих сталей зависит от вида термической обработки. После закалки они обладают высокой коррозионной стойкостью.

Хромо-никель аустенитные стали Введение никеля в хромистые стали расширяет аустенитную область и улучшает их механические свойства. Коррозионная стойкость таких сталей обусловлена в основном хромом. Никель несколько увеличивает их стойкость в кислотах-неокислителях. Аустенитные стали неустойчивы в кипящей HNO₃ (из-за перепассивации), корродируют в соляной, разбавленной серной, ледяной уксусной кислотах и в кипящих щавелевой и муравьиной кислотах.

Коррозия меди и её сплавов

Стандартный электродный потенциал меди ($\varphi^0 = +0,34$), поэтому медь может корродировать только с кислородной деполяризацией и переходит в раствор в виде Cu²⁺. При взаимодействии Cu²⁺ и OH⁻ образуется труднорастворимый гидроксид Cu(OH)₂. В присутствии H₂S образуется CuS, углекислого газа - (CuOH)₂CO₃, сернистого газа - CuSO₄ 3Cu(OH)₂. Медь корродирует с катодным контролем. В воде, нейтральных растворах и в атмосферных условиях она обладает высокой коррозионной стойкостью за счет образования защитных пленок из продуктов коррозии Cu(OH)₂, (CuOH)₂-CuCO₃. В присутствии сернистого газа об-

разуется пленка $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, не обладающая защитными свойствами, поэтому коррозия меди усиливается. Медь устойчива в кислотах-неокислителях и легко растворяется в кислотах-окислителях. Сплавы меди могут обладать как большей коррозионной стойкостью (оловянистые бронзы, алюминиевые бронзы), так и меньшей (латунь). Латунь подвержена избирательной коррозии при содержании цинка более 15% и коррозионному растрескиванию.

Коррозия алюминия и его сплавов

Стандартный электродный потенциал алюминия $\varphi^0 = -1,66 \text{ В}$, что свидетельствует о его низкой термодинамической стабильности. На воздухе алюминий покрывается пленкой Al_2O_3 . Это повышает электродный потенциал (в 3% -м растворе NaCl он составляет $-0,55 \text{ В}$). В соответствии с величиной электродного потенциала алюминий может корродировать и с кислородной, и с водородной деполяризацией. Продукты коррозии взаимодействуют с OH^- , образуя при $\text{pH} > 4$ труднорастворимый $\text{Al}(\text{OH})_3$, превращающийся затем в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Оксидная и гидроксидная пленки обладают хорошей защитной способностью, поэтому алюминий устойчив в нейтральных растворах электролитов, не содержащих активаторов (СГ), в атмосферных условиях (даже в присутствии SO_2). Скорость коррозии алюминия возрастает как при уменьшении, так и при увеличении pH что связано с амфотерными свойствами оксида и гидроксида алюминия.

Сплавы алюминия. *Дуралюмин* (сплав $\text{Al} - \text{Si}$) приобретает высокие механические свойства только после старения. При естественном старении коррозионная стойкость дуралюмина не снижается. При искусственном старении интерметаллиды CuAl_2 , выпадающие по границам зерен, снижают коррозионную стойкость алюминия. Коррозионная стойкость сплава $\text{Al} - \text{Zn}$ (В95) ниже, чем дуралюмина, который корродирует даже после естественного старения.

Коррозия других цветных металлов

Магний имеет сильно отрицательный стандартный электродный потенциал, поэтому легко корродирует с водородной и кислородной деполяризацией. Он корродирует практически в любых кислотах, кроме плавиковой HF (образуется защитная пленка MgF_2), а в нейтральных растворах корродирует с водородной деполяризацией. Наиболее легко магний корродирует в NH_4Cl , растворяющем пленку гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_2$: $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH}$. Примеси никеля, железа, меди увеличивают скорость коррозии магния в нейтральной среде. Коррозионная стойкость сплавов магния находится на уровне стойкости чистого магния или превышает его (сплавы $\text{Mg} - \text{Al}$). Для защиты от коррозии сплавов магния используют хромирование, фосфатирование, анодное окисление с последующей окраской.

Никель имеет стандартный электродный потенциал $\varphi^0 = -0,25 \text{ В}$. По сравнению с железом он больше склонен к пассивации. В нейтральных растворах никель корродирует с кислородной деполяризацией, в растворах кислот-неокислителей слабо корродирует с водородной деполя-

ризацией. Он малоустойчив в азотной кислоте. Атмосферная коррозия зависит от наличия механических напряжений. Устойчив в сельской и морской атмосфере.

Т и т а н - термодинамически неустойчивый металл, имеющий электродный потенциал $\varphi^0 = -1,63$ В. Но он легко пассивируется и хорошо сохраняет пассивное состояние даже в растворах, содержащих активаторы (анионы Cl^-). Этим объясняется его высокая коррозионная стойкость в морской воде, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 . Однако приложение растягивающих усилий может значительно увеличить скорость коррозии титана в этих средах. Сплавы Ti - Al склонны к коррозионному растрескиванию.

Цинк и кадмий могут корродировать как с водородной, так и с кислородной деполяризацией. Железо, медь и другие примеси с низким перенапряжением водорода ускоряют коррозию цинка в кислотах. Чистый цинк в кислотах-неокислителях корродирует слабо. В нейтральных растворах цинк и кадмий корродируют с кислородной деполяризацией. При этом на поверхности данных металлов образуются защитные пленки гидроксидов. Гидроксид цинка амфотерен и растворяется в кислотах и щелочах, поэтому при повышении pH скорость коррозии цинка сначала понижается, а потом снова повышается. Для гидроксида кадмия характерны только основные свойства, поэтому при повышении pH скорость его коррозии уменьшается. Коррозия цинка зависит от температуры, она наиболее интенсивна при $+60^\circ\text{C}$.

Контрольные вопросы

1. Коррозия железа и его сплавов: высокохромистые стали, хромо-никель аустенитные стали
2. Зависимость скорости коррозии стали от температуры отжига
3. Коррозия меди и её сплавов
4. Коррозия алюминия и его сплавов
5. Коррозия других цветных металлов: магния, сплавы магния; никеля, титана, цинка и кадмия
6. Коррозия низколегированных сталей.

Практическое занятие №7 Разрушение полимеров под действием факторов окружающей среды

Цель выполнения работы: изучить разрушение полимеров под действием факторов окружающей среды

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть занятия.
2. Нарисовать схемы установок и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
3. Рассказать принцип работы

Теоретическая часть

1. Воздействие на полимеры различных атмосферных факторов

Полимеры, как и многие другие материалы, способны разрушаться под воздействием факторов внешней среды. Однако в отличие от металлов и бетона термин «коррозия» к ним неприменим, а используется термин «деструкция». Устойчивость полимерных материалов к воздействию факторов внешней среды принято характеризовать атмосферостойкостью. *Атмосферостойкость* — это способность полимерных материалов выдерживать воздействие различных атмосферных факторов (солнечная радиация, тепло, кислород воздуха, влага, промышленные газы и др.) в течение продолжительного времени без значительного изменения внешнего вида, а также эксплуатационных свойств (физико-механических, диэлектрических и др.). В большинстве случаев эти изменения носят необратимый характер, приводя к старению полимеров. Количественный критерий атмосферостойкости — соотношение значений некоторой выбранной характеристики материала (прочность, относительное удлинение, жесткость, диэлектрические свойства, время до появления трещин или до разрыва) до и после экспозиции. Оценка ряда свойств проводится по эталонам (например, по изменению цвета) или по условным шкалам (например, по степени растрескивания и др.). Различают следующие виды разрушений полимерных покрытий: потеря блеска, изменение цвета, меление, растрескивание, отслаивание, пузыри и сыпь, а также разрушение покрытия вследствие коррозии металла. Все виды разрушений определяются визуально (коррозию оценивают также «весовым» методом), а степень разрушения выражается отношением площади разрушенной поверхности к общей площади образца (в процентах).

2. Стойкость полимеров к воздействию атмосферных факторов Атмосферостойкость полимерных материалов, используемых в виде волокон и пленок, определяется в основном их устойчивостью к фотохимическому воздействию солнечной радиации, которая ускоряет окислительные процессы. Атмосферостойкость массивных ненапряженных и непрозрачных для света полимерных материалов определяется их сопротивляемостью тепловому старению, а атмосферостойкость напряженных резин - в основном их стойкостью к воздействию атмо-

сферного озона. У поверхности Земли на атмосферостойкость полимерных материалов наиболее активно влияет ультрафиолетовая часть солнечного спектра с длиной волны 0,29...0,35 мкм, энергии которой достаточно для разрушения макромолекулы по связи С - С. При большей длине волны разрушение может произойти только при одновременном действии химических агентов (например, кислорода), что практически и происходит.

3. Методы оценки атмосферостойкости полимеров При повышении температуры окружающей среды ускоряются как окислительные процессы, так и улетучивание пластификаторов, противостарителей и т.д., что приводит к изменению исходных свойств, в частности к росту жесткости и хрупкости полимерных материалов. Сильное охлаждение полимерных материалов, находящихся в соприкосновении с другими материалами (например, полимерные покрытия на металлах, резинометаллические изделия), вызывает их растрескивание или отслаивание из-за разности температурных коэффициентов линейного расширения металла и полимера. Наличие в воздухе влаги отрицательно сказывается на атмосферостойкости гидролизующихся полимеров (целлюлозы, полиамидов); в то же время влага несколько улучшает сопротивляемость озонному растрескиванию резин, сорбирующих воду (натуральный и хлоропреновый каучуки). В реальных атмосферных условиях для получения достаточно надежных результатов испытания на атмосферостойкость из-за непостоянства атмосферных условий должны проводиться не менее 4- 5 лет

Для увеличения атмосферостойкости используют *стабилизаторы* (например, производные бензофенона, бензотриазола, углеродные сажи и др.) или отражатели света (например, алюминиевый порошок и другие свойства материала.

Лабораторные методы испытаний, которые в лучшем случае дают лишь качественную сравнительную оценку атмосферостойкости, можно разделить на следующие группы:

- 1) методы, воспроизводящие действие только одного из факторов, определяющих атмосферостойкость (например, облучение ртутной лампой)
- 2) методы, воспроизводящие одновременное воздействие нескольких атмосферных факторов (солнечное излучение, тепло, увлажнение) при их непрерывном или периодическом воздействии.

4. Повышение долговечности материалов на основе полимеров

Долговечность полимеров снижается при действии: УФ-излучение, низких и высоких температур, жидких сред, механических нагрузок. Основные пути повышения атмосферостойкости данных материалов на основе полимеров - получение термодинамически устойчивых молекулярных и надмолекулярных структур и снижение внутренних напряжений, и **самое главное – это синтез полимеров целевого назначения.**

В разработанные полимеры вводят: стабилизаторы, наполнители, пигменты, пластификаторы, структурирующие и наномодификаторы. Долговечность стабилизированных полимерных материалов при этом значительно выше, чем нестабилизированных. В зависимости от воздействующих факторов упрочнение поверхностного слоя достигается с помощью различных методов. Наиболее эффективные из них связаны с защитой зоны непосредственного контакта изделия со средой: создание подслоев и грунтов, использование барьерного слоя, способного улавливать агрессивные агенты и нейтрализовать их.

Контрольные вопросы

1. Воздействие на полимеры различных атмосферных факторов
2. Стойкость полимеров к воздействию атмосферных факторов
3. Методы оценки атмосферостойкости полимеров
4. Повышение коррозионной стойкости полимеров.

Практическое занятие №8 Защита конструкционных материалов от коррозии

Цель выполнения работы: изучить защиту конструкционных материалов от коррозии

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть занятия.
2. Нарисовать схемы установок и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
3. Рассказать принцип работы

Теоретическая часть

1. Защита металлов от коррозии Проблема защиты от коррозии возникла одновременно с началом использования металла. Методы защиты от коррозии : 1) **изоляция металла от воздействия агрессивной среды;** 2) **изменение свойств коррозионной среды.**

По первому методу металл изолируют от окружающей среды путем нанесения на его поверхность различных покрытий, более устойчивых к агрессивной среде, чем сам металл. Такими покрытиями могут быть пленки из труднорастворимых оксидов и солей данного металла, из других металлов, из силикатов, цементов, смол, пластмасс, лаков и красок, эмалей и смазок. Второй метод защиты основан на изменении свойств агрессивной среды путем обработки различного рода реагентами или введения добавок, снижающих ее агрессивность.

Третий метод защиты - **электрохимический**. К его разновидностям относят катодную, анодную и протекторную защиту, электродренаж. При катодной защите к защищаемому объекту подсоединяют отрицательный полюс источника тока, а к положительному полюсу - допол-

нительный электрод (чугунный или стальной лом). При анодной защите защищаемый объект подвергают воздействию анодного тока такой силы, чтобы сдвинуть потенциал объекта в пассивную сторону.

2. Защита от коррозии с помощью металлических покрытий Нанесение металлических покрытий - один из наиболее распространенных методов защиты от коррозии. По способу защитного действия металлические покрытия делят на анодные и катодные. К **анодным** относят покрытия, обладающие более электроотрицательным потенциалом, чем защищаемый металл.

Катодными называют покрытия, имеющие более положительный потенциал, чем защищаемый металл. Такие покрытия надежно защищают металл только при условии их сплошности; в противном случае возникает гальванический элемент, в котором основной металл, являясь анодом, разрушается. Катодные покрытия защищают металл чисто механически, изолируя его от агрессивной среды. К катодным покрытиям по отношению к железу относятся медь, никель, олово, свинец, хром.

По способу нанесения их делят на: на гальванические, химические, диффузионные, металлизационные и механотермические.

Гальванические покрытия получают методом электролитического осаждения металла из раствора соответствующих солей (**метод гальваностегии**). Металл, на который наносят покрытие, является катодом, а анодом служат обычно пластины осаждаемого металла.

Нанесение металлических покрытий из расплава на стальные листы и проволоку - наиболее простой способ. Такие покрытия образуются путем погружения защищаемого металла в расплавленный металл покрытия. Для растворения поверхностных оксидов и обеспечения лучшего сцепления покрываемый металл предварительно обрабатывают флюсом (при лужении – раствором хлорида цинка).

Термодиффузионные покрытия получают, насыщая поверхностные слои металла атомами других элементов, которые диффундируют вглубь. Диффузия осуществляется при высоких температурах. В качестве элементов, образующих диффузионные защитные покрытия, используют алюминий (алитирование), хром (термохромирование), кремний (термосилицирование).

Термохромирование стальных изделий проводят для повышения их жаростойкости и защиты от коррозии в агрессивных жидкостях (азотной, серной, уксусной и других кислотах). Для термохромирования применяют феррохром или порошкообразный хром в смеси с оксидом алюминия и хлоридом алюминия, которые предохраняют шихту от спекания и окисления. Температура процесса 1000... 1100 °С, продолжительность - до 20 ч.

3. Неметаллические защитные покрытия Неорганические покрытия Силикатные эмали. Их получают из силикатной шихты (размолотое стекло), наносимой на подготовленную (протравленную) поверхность металла и нагреваемой до размягчения и сцепления с поверхностью. Среди неорганических покрытий они получили наибольшее распространение. Их изготавливают из полевого шпата, кварца, буры, тугоплавких оксидов (TiO₂, BeO, ZrO₂, MgO и др.). Эмалевые покрытия наносят в основном на сталь, некоторые пригодны для чу-

гуна, меди, латуни и алюминия. Стеклоэмали эффективно защищают металл от коррозии во многих средах.

Покрyтия на основе вяжyщих материалов. Это главным образом цементные толстослойные облицовочные покрyтия.

Конверсионные покрyтия. К ним относят защитные покрyтия, получаемые в результате химической реакции непосредственно на поверхности металла фосфатные, оксидные, хроматные покрyтия).

Химическое оксидирование (воронение) стали можно, например, провести по следующей реакции ($t = 135... 145\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x = 30...90$ мин): $3\text{Fe} + 8\text{NaNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{NO} + 8\text{NaOH}$. При термическом оксидировании стальные детали, нагретые до температуры $450...470\text{ }^{\circ}\text{C}$, помещают в льняное масло, а при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ — в расплав солей, содержащих $55\% \text{NaNO}_2$ и $45\% \text{NaNO}_3$. В первом случае образуется пленка черного цвета, во втором — синего.

Хроматные покрyтия на цинке получают, погружая очищенную металлическую деталь на несколько секунд в раствор бихромата натрия (200 г/л), подкисленный H_2SO_4 (8 мл/л), при комнатной температуре, а затем подвергая ее промывке и сушке (хроматирование)..

Гуммировочные материалы. Под *гуммированием* понимают нанесение на поверхность защищаемых изделий покрyтий из натуральных или синтетических каучуков. Это один из широко используемых способов защиты оборудования от коррозии, кавитационных, эрозионных и других видов воздействий, приводящих к разрушению материалов.

4. Защитные покрyтия на основе полимеров *Лакокрасочные материалы* — это жидкие или пастообразные составы, которые при нанесении тонким слоем на твердую подложку высыхают с образованием пленки (покрyтия), удерживаемой на поверхности силами адгезии. Различают три основных вида лакокрасочных покрyтий: масляные краски, лаки и эмали.

Преобразователи ржавчины, только химически взаимодействуют с продуктами коррозии, и поверхность после их применения необходимо грунтовать обычными грунтовками.

Грунтовки-преобразователи одновременно с преобразованием продуктов коррозии создают на поверхности металла полимерную пленку, так как содержат пленкообразующие вещества.

Нанесение покрyтий из полимерных порошков заключается в том, что порошкообразный полимер, расплавляясь на поверхности, образует на ней монолитную защитную пленку. В зависимости от метода нанесения и количества наносимых слоев толщина защитного покрyтия составляет $0,2...1,5\text{ мм}$, т.е. из порошков можно наносить как тонкослойные, так и толстослойные покрyтия. Ряд покрyтий наносят на специальные грунтовки. Например, порошковые покрyтия из композиций ПВХ наносят либо на фосфатированную поверхность, либо по грунтовке (жидкая каучукофенольная КЧ-01-89 или порошков

Контрольные вопросы

1. Защита металлов от коррозии. Методы защиты: изоляция металла от воздействия агрессивной среды; изменение свойств коррозионной среды, электрохимический

2. Защита от коррозии с помощью металлических покрyтий: анодные покрyтия, катодные покрyтия, гальванические, химические, диффузионные, металлизационные и механотерми-

ческие.

3. Неметаллические защитные покрытия: неорганические покрытия, покрытия на основе вяжущих материалов, конверсионные покрытия, химическое оксидирование, хроматные покрытия, гуммировочные материалы.

4. Защитные покрытия на основе полимеров: преобразователи ржавчины, грунтовки-преобразователи, нанесение покрытий из полимерных порошков

Практическое занятие № 9 Основы ингибиторной защиты

Цель выполнения работы: изучить основы ингибиторной защиты

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть занятия.
2. Нарисовать схемы установок и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
3. Рассказать принцип работы

Теоретическая часть

1. Механизм действия ингибиторов коррозии В тех случаях, когда нанесение защитных покрытий на изделие невозможно или нанесенные покрытия не обеспечивают необходимой защиты, снижение скорости коррозии может быть достигнуто с помощью ингибиторов. *Ингибиторами коррозии* являются такие вещества, небольшая добавка которых в коррозионную среду вызывает уменьшение скорости коррозии металла, находящегося в этой, среде. Количественная оценка действия ингибитора на скорость коррозионного процесса характеризуется коэффициентом ингибирования γ или защитным действием z .

Коэффициентом ингибирования (γ) называется отношение скорости коррозии металла в среде, не содержащей ингибитора ($v_{кор}$), к скорости коррозии того же металла после введения в эту среду ингибитора коррозии ($v_{к.и}$):

$$\gamma = (v_{кор}) / (v_{к.и}):$$

($v_{кор}$) и ($v_{к.и}$) измеряются в г/(м²·ч)).

Защитное действие ингибитора, выражаемое в процентах, определяется по уравнению

$$z = [(v_{кор} - v_{к.и}) / v_{кор}] \cdot 100\%$$

Знание величин γ и z , особенно полезно при сравнении эффективности применения различных ингибиторов. К ингибиторам, используемым в машиностроении, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, предъявляются общие требования:

- высокое защитное действие ($z > 90\%$);

- экономическая целесообразность применения;
- отсутствие вредного влияния на механические свойства защищаемых металлов и эксплуатационные характеристики изготовленных из них изделий;
- низкая токсичность, отсутствие раздражающего запаха;
- взрыво- и пожаробезопасность; □ сохранение защитных свойств не менее года .

При введении ингибитора наблюдается не только снижение скорости растворения металла, но и смещение электродного потенциала, изменение химических и физических свойств поверхности, механических и других характеристик металла. Все это - результат адсорбции ингибитора на поверхности корродирующего металла. Адсорбция является первичным необходимым актом ингибирования. Адсорбция является первичным необходимым актом ингибирования. Под механизмом действия ингибиторов обычно понимают совокупность процессов адсорбции ингибиторов и последующего воздействия адсорбированного вещества на протекание электрохимических реакций.

2. Основные ингибиторы коррозии

Ингибиторы для растворов Механизм действия ингибиторов в жидких средах в большинстве случаев заключается в торможении катодных и анодных процессов электрохимической коррозии за счет образования защитных и пассивирующих пленок. Поэтому такие ингибиторы можно подразделить соответственно на катодные и анодные. **Анодные ингибиторы** часто называют **пассиваторами**, так как их действие основано на пассивации анодных участков корродирующей поверхности. Чаще всего в качестве таких ингибиторов используют неорганические окислители: хроматы, нитриты, молибдаты, вольфраматы. К анодным ингибиторам относят и некоторые соединения со щелочными свойствами: фосфаты, полифосфаты, силикаты, бораты, бензоат натрия и др. **Анодные ингибиторы** относятся к категории опасных, так как при определенных условиях они могут из замедлителей коррозии превращаться в ее стимуляторы. Для обеспечения защитного действия таких ингибиторов их концентрация ни в коем случае не должна быть ниже определенной величины

Хроматы и бихроматы используют для защиты стали в оборотных охлаждающих водах двигателей внутреннего сгорания. Хроматы применяют также для защиты алюминия, магния и их сплавов от коррозии в нейтральных и щелочных средах. Нитриты используют как ингибиторы в антифризах.

Фосфаты и полифосфаты защищают сталь от коррозии в воде и холодильных растворах.

Катодные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения эффективности катодного процесса или уменьшения площади катодных участков.

Снижение эффективности катодного процесса достигается: при коррозии с кислородной деполяризацией — уменьшением содержания кислорода в коррозионной среде, при коррозии с водородной деполяризацией — повышением перенапряжения водорода. Перенапряжение водорода может быть повышено при введении в коррозионную среду солей некоторых тяжелых металлов — $AsCl_3$, $Bi_2(SO_4)_3$ Катионы этих металлов, восстанавливаясь на катодных участках, затрудняют выделение водорода и тормозят коррозию с водородной деполяризацией

3. Некоторые специальные методы защиты от коррозии.

Обработка коррозионной среды. Состав коррозионной среды - один из основных факторов, определяющих характер и скорость коррозии металла. Поэтому уменьшение агрессивности коррозионной среды путем соответствующей ее обработки является одним из эффективных методов защиты металла от коррозии. **Обработка газовой среды** при химической коррозии сводится к изменению ее состава и созданию атмосферы, исключающей возможность химического взаимодействия металла и компонентов газовой среды. Такую атмосферу называют *защитной*. В настоящее время в промышленности используют защитные атмосферы четырех типов:

1) водород — водяной пар — азот; 2) водород - водяной пар - оксид углерода (II) — азот; 3) оксид углерода (II) - оксид углерода (IV) - водород - Водяной пар — азот; 4) азот - оксид углерода (II) — водород. Для некоторых сплавов (титановых, на никелевой основе) нагрев производят в вакууме либо в инертных газах. Иногда используют атмосферы, способствующие образованию защитных пленок. Так, нержавеющие хромоникелевые стали обрабатывают в атмосфере продуктов сгорания топлива с избытком воздуха. При этом на них образуются надежные защитные пленки.

Легированием можно добиться значительного повышения коррозионной стойкости металла. В настоящее время применяется целенаправленное легирование для торможения катодного и анодного процессов. Торможение катодного процесса может быть достигнуто добавками, повышающими его перенапряжение. Например, стойкость цинка в кислотах можно повысить введением примесей железа, меди, кадмия..

Электрохимическая защита. Под *электрохимической защитой* понимают перевод металла в неактивное состояние путем электродной поляризации. Различают два способа электрохимической защиты. Первый из них, обеспечивающий изменение направления тока в системе металл — электролит, называется *катодной защитой*. Второй способ, затрудняющий или предотвращающий отдачу металлом электронов, называется *анодной защитой*. Катодная защита предотвращает коррозию путем катодной поляризации металла со сдвигом его потенциала в отрицательную сторону. Она сводится к тому, чтобы обеспечить возможность протекания на поверхности металла только катодных процессов.

Анодная защита — способ предотвращения коррозии путем анодной поляризации металла со сдвигом его потенциала в положительную сторону. Она заключается в том, чтобы обеспечить создание на поверхности металла защитной пассивирующей пленки.

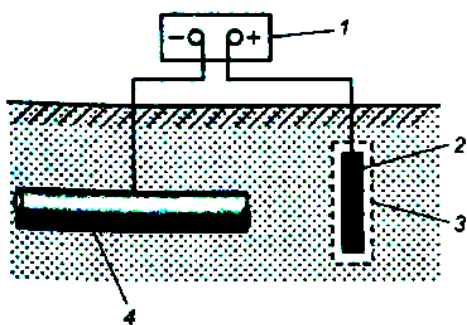


Рисунок 9.1 Схема защиты катодным током

Отрицательный полюс внешнего источника 1 присоединен к защищаемой металлической конструкции 4, а положительный полюс - к вспомогательному электроду 2, работающему как анод. В процессе защиты анод активно разрушается и подлежит периодическому восстановлению. В качестве материала анода применяют чугун, сталь, уголь, графит, металлический лом. Наибольшее сопротивление прохождению электрического тока оказывает слой почвы, прилегающий непосредственно к аноду, поэтому последний обычно помещают в так называемую засыпку 3 - толстый слой кокса (или угольной крошки), в который добавляют 3 - 4 части (по массе) гипса и 1 часть поваренной соли. Засыпка имеет высокую электропроводность, что способствует снижению переходного сопротивления почва — анод. Величина необходимого защитного потенциала определяется природой металла, особенностями его коррозионно электрохимического поведения в условиях протекания коррозионного процесса. Потенциал защищаемой конструкции, измеренный по отношению к электролиту (для магистральных трубопроводов - потенциал труба - грунт), при котором ток коррозии практически равен нулю, называют **защитным потенциалом**. Минимальный защитный потенциал для стальных сооружений, уложенных в песчаных и глинистых грунтах, измеряется от -0,72 до -1,1 В по медно-сульфатному электроду сравнения **Протекторная защита** по принципу действия – это вариант катодной защиты. Отличие заключается в ином источнике катодной поляризации защищаемого металла. Протектор, соединенный накоротко с защищаемой конструкцией, создает короткозамкнутый гальванический элемент, который и является источником постоянного тока. Защищаемый металл становится катодом, а металл протектора - растворимым анодом.

Контрольные вопросы

1. Механизм действия ингибиторной коррозии
2. Основные ингибиторы коррозии
3. Некоторые специальные методы защиты от коррозии.
4. Электрохимическая защита

Библиографический список

1. Коррозия и защита металлов: газовая коррозия металлов: курс лекций [Электронный ресурс] / А.Г. Ракоч, Ю.А. Пустов, А.А. Гладкова - М. : МИСиС, 2013. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785876237330.html>
2. Защита зданий, сооружений, конструкций и оборудования от коррозии. Биологическая

- защита. Материалы, технология, инструменты и оборудование [Электронный ресурс] / Зарубина Л.П. - М. : Инфра-Инженерия, 2017. -
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785972900879.html>
3. Наноматериалы на металлической основе в экстремальных условиях [Электронный ресурс]: учебное пособие / Р.А. Андриевский - М. : Лаборатория знаний, 2016. -
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001014188.html>
 4. Теоретические основы коррозионных процессов : учеб. пособие по курсу "Общая химия" / [С.Л. Березина и др.]. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. - 69, [3] с.: ил.
 5. Metal corrosion. Electroplating (Защита металлов от коррозии. Гальванотехника) [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / Д.Ф. Рахимова, О.И.Лэфтерова, Я.В. Ившин. - Казань : Издательство КНИТУ, 2013. -
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788213866.html>
 6. Декоративная обработка поверхности металлов: анодные защитные и декоративные покрытия на поверхности легких конструкционных сплавов [Электронный ресурс] / А.Г. Ракоч, И.В. Бардин, В.Л. Ковалев - М. : МИСиС, 2012.
- <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785876235602.html>
 7. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 416 с.
 - 8 Нанотехнологии и специальные материалы [Электронный ресурс] : Учебное пособие для вузов / Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Вологжанина С.А., Петкова А.П. - 2-е изд., стереотип. - СПб. : ХИМИЗДАТ, 2017. -
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785938082960.html>