

КОРРОЗИЯ И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НЕЙ

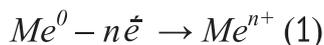
ПАВЕЛ СИМОНОВ
 Исполнительный директор
 ООО «Конферум»

Коррозия, ржавление, ржа – это самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Как мало этим сказано, но как много последствий. Все знают химические и электрохимические реакции в коррозионных процессах различных металлов, описанные в различных статьях, Интернете.

На сегодня в России компаний, занимающихся производством ингибиторов коррозии, не более 10. Все остальное разнообразие – это импорт.

По своей сути коррозия заключается в окислении металла:



Легкость, с которой металл отдает свои электроны при окислении, уменьшается с увеличением величины его потенциала (E). Стандартные значения потенциалов (E^0) распространенных металлов приведены в ряде напряжений металлов:

Ряд напряжений металлов (E^0 , вольт):

Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Be	Al	Ti	Mn	Cr	Zn
-3,04	-2,92	-2,91	-2,89	-2,87	-2,71	-2,38	-1,85	-1,66	-1,63	-1,18	-0,91	-0,76
Li^+	K^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Be^{2+}	Al^{3+}	Ti^{2+}	Mn^{2+}	Cr^{2+}	Zn^{2+}
Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Pt	Au	
-0,44	-0,40	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	0,34	0,80	0,85	1,20	1,50	
Fe^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pt^{2+}	Au^{3+}	

Таким образом, коррозия представляет собой окислительно-восстановительный процесс, происходящий на поверхности металла. Добавить можно только то, что в результате происходит большой комплекс химических и электрохимических реакций.

Чаще всего мы задумываемся о том, что делать, когда увидим коррозию и получим весь комплекс проблем. Знакомая ситуация? Не правда-ли? Как всегда самое важное в борьбе с коррозией – ее профилактика, но без правильной инженерной мысли это малоэффективно.

Важно понимать, что создавая изделие и инженерную сеть нужно учесть тот самый e^- (электрон), который гуляет металлу: соблюдать баланс потенциалов видов металлов и учитывать среду, в которой они находятся.

Видов коррозии много, но все они отражают результат, его внешнюю форму, условия происхождения, а по сути все сводится к e^- .



Фото 1

Закладывание оцинкованных резьбовых соединений без изоляции узла контакта приведет к очередной гальванопаре и разрушению узла и резьбы в первую очередь. Алюминиевый сплав на заклепке ведет себя лучше, т.к. алюминий обладает защитным оксидным слоем, что является его дополнительной защитой. А вот питтинговая, язвенная коррозия отлично показывает, как блуждали токи в неравномерной кристаллической решетке металла под слоем кристаллов соли (фото 1).

Превентивные меры для борьбы с коррозией:

- 1) не допускайте явления блуждающих токов, правильно подбирайте материалы. Не делайте аккумуляторную батарею из своего изделия;
- 2) применяйте электрохимическую защиту от коррозии, обращайтесь к специалистам в данной области;
- 3) применяйте протекторную (катодную) защиту в виде цинковых накладок;
- 4) правильно подготавливайте металл к покраске;
- 5) выбирайте лакокрасочный материал и грунт под него в зависимости от задач, которые

стоят перед изделием: адгезия; срок службы; износостойкость; химическая устойчивость, радиационная устойчивость, электроизоляционные свойства, антикоррозионные свойства; термоустойчивость. Помимо этого, всегда стоит вопрос безопасности применения и экологичности самого ЛКМ. Часто бывает, что приходится выбирать. Никогда не бывает дешево и надолго;

- б) если изделие не подразумевает нанесения ЛКМ, применяйте защитные или антикоррозионные продукты: гальванические покрытия; контактные ингибиторы коррозии; летучие ингибиторы коррозии.

Для защиты от коррозии существует масса процессов и решений. Например, выпускаются **контактные ингибиторы коррозии** М-1 и НМ-1, соответствующие ГОСТу по действующим веществам, ингибитор коррозии в масле – КФ-01, порошковые контактные ингибиторы с нитрит дициклогексиламином – КФ-13, КФ-06, масляный ингибитор коррозии – А-Лайн-3м, пленкообразующий ингибитор коррозии – Форал ПИ (химически устойчивый).

Для нефтедобывающей отрасли производится контактный ингибитор от биоцидной,

углекислотной и сероводородной коррозии – Алазол и Тилаз (в летней и зимней формах выпуска).

Для различных кислот выпускается большое количество ингибиторов травления, разработанных под руководством Евгения Сергеевича Иванова и вошедших в различные технологические регламенты (ТР) марок БА-6, КИ-1, КПИ-3, Б-300, ПКУ-Э, ПКУ-М, ПБ-5, ХОСП-М, ХОСП-10, ЧМ, КФ-03, Дезоксил И.

Летучие ингибиторы коррозии для черного металла КФ-08, ИФХАН-08 и для черного и цветного металлов КФ-118, КФ-350, ИФХАН-ЛИК-118, предназначенные для защиты металлов в паровой фазе от атмосферной, углекислотной и сероводородной коррозии, замкнутых герметичных систем газопроводов, хранилищ, котельных при консервации секций. Они также отлично работают при гидротестировании и системах теплопереноса до 100°C. Для котельных систем с повышенной температурой производится ингибитор углекислотной коррозии для паровых систем КФ-05.

Эксплуатационные меры борьбы с коррозией

В результате эксплуатации изделий и агрегатов возможно повреждение защитных свойств ЛКМ, покрытий, а также их полное отсутствие. Поэтому происходит коррозионный износ.

В металлообработке в основном это микробиологическая коррозия от «цветения» смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) (фото 2), атмосферная – при хранении изделий на складах и перевозке. На некоторых предприятиях приобретают металл отличного качества, упакованный в защитные материалы с применением летучих ингибиторов коррозии (ЛИК) КФ-118, КФ-350. На заводах они расконсервируются, лежат неделями и месяцами на складах и в цехах без защиты ЛИК, поэтому на них начинают выступать первые коррозионные включения (фото 3). Не меньше проблем и в нефтегазовой сфере, там коррозия наблюдается на многих участках – от добычи и транспортировки до нефтегазопереходных заводов (фото 4, 5).

Как бороться с коррозией?

Некоторые производители антикоррозионных ЛКМ в рекламе своих материалов говорят, что можно ими красить по ржавчине, но в инструкциях прописано, что качество подготовки поверхности должно соответствовать: ГОСТ



Фото 2



Фото 3



Фото 4

9.402-2004 ЕСЗКС «Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию» или ISO8501 «Подготовка стальной основы перед нанесением красок и подобных покрытий – Визуальная оценка чистоты поверхности по степени «Sa2» или «Sa2 1/2».

В этих документах подробно указано, какие процессы подготовки должен пройти металл, чтобы его покрасить.

Давайте рассмотрим типы коррозионных отложений.

Межкристаллическая коррозия – это самое сложное. Красить такие изделия малоэффективно, т.к. подслоная коррозия быстро разрушит ЛКМ, а катодная защита потребует большего расхода цинка, чем может находиться на поверхности изделия, даже при горячем или термодиффузионном цинковании. В данном слу-



Фото 5



Фото 6



Фото 7



Фото 8



Фото 9

Таблица 1. Схема подготовки материалов под покрытия в режиме мойшей машины

Высокощелочное обезжиривание с функциональными добавками	Промывка горячая	Промывка холодная	Кислотное травлением с обезжириванием	Промывка	Нейтрализация или пассивация	Промывка
1	2	3	4	5	6	7
Эколан НП-2 + Эколан НП-1 или Компаунд КФЛ-7 + Компаунд КФЛ-8	40–60 °С	10–20 °С	Дезоксил КОЦ	10–20 °С	А-Лайн-Н КФ-04 Антэкс ПС	10–20 °С



Фото 10



Фото 11



Фото 12



Фото 13



Фото 14



Фото 15

чае эффективнее использовать преобразователи ржавчины с содержанием танинов¹. Давайте посмотрим, как ингибиторы коррозии с танинами типа КФ-58ПР и ИФХАН-58ПР преобразуют глубокую ржавчину (фото 6, 7). Данная технология позволяет сохранить изделие на длительный срок при условии его нахождения не во влажной среде. После обработки изделие вернется в прежнее состояние в срок, зависящий от глубины межкристаллической коррозии. Красить изделия с глубокой коррозией не рекомендуется. В нашем случае изделие приобрело ржавый вид через три года (фото 8), несмотря на то, что хранилось оно в условиях офиса.

Прокатная окалина с элементами коррозии – сложный металл для обработки (фото 9) балок и профилей. Так как в данном типе металла присутствуют масляные и графитовые включения, то его желательно подготавливать в режиме моющей машины (табл. 1) с подогревом методом предварительного высокощелочного обезжиривания в концентрации 2–4%. Схема такова: Эколан НП-2 или Компаунд КФЛ-7 с усилителем 0,5–2%, далее Эколан НП-1 или Компаунд КФЛ-8 с последующей двойной промывкой, кислотным травлением и

обезжириванием, после Дезоксил КОЦ, 10% с соляной кислотой с содержанием 130–170 г/л или Дезоксил КОЦ в готовом виде с последующей промывкой и нейтрализацией А-Лайн-Н.

При монтаже изделий рекомендуется предварительная пескоструйная обработка с покраской не позднее 6 ч после ее проведения.

Если произвести покраску с обезжириванием и преобразованием элементов коррозии составом на основе ортофосфорной кислоты или танина, получить желаемого эффекта не удастся – краска прослужит не более 1–1,5 года. Начнется подслоная коррозия, т.к. прокатная окалина не удалится. На фото 9 видны оцинкованные метизы, их цинк будет переходить на ржавый металл после расходования металла из прокатной окалины в основной металл. При дробеструйной обработке прокатной окалины дробь сильно загрязняется и размазывает масло по изделию, поэтому ее необходимо регулярно мыть, а сам обработанный материал обезжиривать.

Коррозия более 500 мкм – сложный вид коррозии (фото 10 и 11), требующий комплексного подхода. Главное, определиться с параме-

трами, которые вы хотите получить от изделия с такой проблемой. Любые преобразователи ржавчины и грунты по ржавчине при работе с такими поверхностями в промышленном применении малоэффективны и не защищают на срок более года. Выглядит обработка преобразователем с танинами как на фото 12, и некоторых производителей такой вариант устраивает. Производителям изделий хотелось бы напомнить, какие материальные затраты они несут на исправление своих технологических и инженерных ошибок, не говоря уже о имидже.

Коррозию более 500 мкм необходимо удалять одним из следующих способов:

- 1) пескоструйная обработка или механическая очистка до металла;
- 2) химическое травление ржавчины: в ручном режиме применяется кислотное средство Дезоксил-1; в режиме моечной машины – Дезоксил КОЦ 10% с соляной кислотой и содержанием 130–170 г/л либо Дезоксил КОЦ в готовом виде с последующей промывкой, обязательной нейтрализацией А-Лайн-Н и пассивацией Антэкс ПС или КФ-04 (см. выше). Так как поверхность металла будет сильно активирована, наносить покрытия необходимо в течение 2 ч;
- 3) модификация поверхности (фосфатирование поверхности или применение грунтов): если поверхность очистилась полностью и имеет вид чистой стали, можно нанести цинкофосфатное покрытие Дезоксил ОФ-Ц (при этом имейте в виду, что ржавчины не должно остаться нигде, иначе слой цинка в 10–12 микрон покроется ржавчиной. Были случаи, когда это происходило в течение 2 ч). Фосфатные покрытия не следует применять для материалов, которые будут проходить температурные режимы более 200 °С. Высокая температура способствует охрупчиванию фосфатного слоя, возможно отслоение ЛКМ.

Если поверхность металла имеет коррозионные элементы язвы и питтинга с неравномерной степенью очистки, то в этом случае необходимо применять 2-компонентный грунт по ржавчине Дезоксил МПР (фото 13), на который затем наносится ЛКМ.

Если поверхность металла имеет коррозионные элементы язвы и питтинга с неравномерной степенью очистки, то в этом случае необходимо применять 2-компонентный грунт по ржавчине Дезоксил МПР (фото 13), на который затем наносится ЛКМ.

Коррозия менее 500 мкм – данный вид коррозии исправить достаточно легко. В ручном режиме со слоями коррозии 300–500 мкм очень хорошо справляются преобразователи ржавчины на танинах типа КФ-58ПР и ИФХАН-58ПР (фото 14). Применение на таких слоях преобразователей ржавчины (модификаторов ржавчины) с ортофосфорной кислотой возможно только при многократном нанесении, пока она не преобразует ржавчину. Обработку необходимо повторять, пока покрытие не станет серого или темно-коричневого цвета. Со слоями коррозии 50–300 мкм (фото 15) очень хорошо справляются любые типы преобразо-

¹ Танины – сложная смесь фенолов растительного происхождения, дубильные вещества.

вателей ржавчины, как на танинах, так и на ортофосфорной кислоте. Такие слои коррозии удаляются почти полностью за 1–2-кратное применение, получается серый равномерный металл с редкими участками более темной поверхности, на которых ржавчина не смылась, а преобразовалась в комплексные фосфатные или танатные слои. Такую поверхность следует окрасить в течение 2–6 ч в зависимости от влажности окружающей среды. Применение сильных травильных составов на основе соляной и азотной кислот запрещено!

Для удаления таких слоев в ваннах и моечных машинах достаточно применения моюще-обезжиривающих и травильных составов на основе ортофосфорной кислоты типа Дезоксил НО, Дезоксил СР, Дезоксил ОФ, КФ-22, КФ-14 с последующей промывкой и пассивацией Антэкс ПС или КФ-04. Поверхность следует окрасить в течение 2–6 ч в зависимости от влажности окружающей среды.

Коррозия менее 50 мкм (патина), часто удаляемая просто ветошью (фото 16).

В ручном режиме со слоями коррозии менее 50 мкм очень хорошо справляются преобразователи ржавчины на танинах типа КФ-58ПР и ИФХАН-58ПР (фото 17) с обычной промывкой или протиркой ветошью либо подготовка поверхности с одновременным обезжириванием кислотными средствами на основе ортофосфорной кислоты Дезоксил НО-П, Дезоксил ОФ, КФ-22, КФ-14, Дезоксил ОФ-С, Дезоксил ОФ-Р, Дезоксил ОФ-Ц, Дезоксил SMG с последующей промывкой и пассивацией Антэкс ПС или КФ-04.

Для удаления следов коррозии в особых случаях можно применять нейтральные фосфонаты, антискалянты типа КФ-11. В отличие от ОЭДФ и Трилона Б, они имеют нейтральную реакцию, не влияют на pH системы при циркуляции и забирают на себя большое количество оксидов железа. КФ-11 обладает пассивирующим эффектом для стали.

На фото 17 показана пластина Ст3, корродировавшая в среде кислотных паров и пролежавшая в 10% растворе КФ-11 4 ч. После этого она

пролежала еще 1 месяц в среде кислотных паров низкой концентрации. Изменений не было.

Защита от коррозии в строительстве

Октадециламин – ингибитор для защиты от сероводородной и атмосферной коррозии энергетического оборудования. Процесс консервации способом ODAСON-технологии (Octadecylamin corrosion technology), разработанной специалистами ФГУП Всесоюзного научно-исследовательского института атомного машиностроения (ВНИИАМ) из г. Москвы, показан на схеме 1.

Концентрацию октадециламина в контуре необходимо держать на уровне 5–150 мг/л. Величина pH – 8,6–8,9. Общее время на процесс консервации котла 2–3 суток (48–72 ч). Моющие свойства водной эмульсии октадециламина обеспечены путем проникновения молекул сквозь поры отложений продуктов коррозии, физического разрушения отложений изнутри и отрыва твердых частиц с поверхности металла. Продувка нижних точек котла и системы – обязательная процедура. Результат защиты октадециламином металла можно увидеть на фото 18.

Карбогидразид (кристаллический) – КФ-497-18-7 (раствор), $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$. Позволяет получить следующие преимущества:

- ▶ снизить содержание кислорода в линии основного конденсата до нормативных значений 20–30 мкг/л (предельное содержание кислорода, при котором обработка обоснована с экономической точки зрения до 200 мкг/л);
- ▶ снизить содержание меди в питательной воде котла на 50%, железа – на 30–40%;
- ▶ снизить скорость коррозии ПНД и конденсатного тракта в 3–4 раза;
- ▶ снизить флуктуации железа и меди в моменты пуска котлоагрегата;
- ▶ повысить безопасность персонала и улучшить экологическую обстановку;
- ▶ повысить КПД котла до 0,5% за счет чистоты поверхностей нагрева котла;
- ▶ обеспечить высокое качество основного конденсата и снижение продувки котла до 0,2%;



Фото 16



Фото 17



Фото 18

- ▶ снизить расход топлива за счет повышения теплопроводности поверхностей нагрева до 0,5%;
- ▶ обеспечить бесперебойную работу и снижение неплановых простоев оборудования тепловой схемы;
- ▶ увеличить часы использования установленной мощности ПК до 30%;
- ▶ снизить давление за регулирующей ступенью ЦВД до 5% и постепенно увеличить выработку электрической энергии.

Для связывания 1 части O_2 необходимо 1,4 части карбогидразид. На 1 моль O_2 дозировка карбогидразид должна быть 0,5 моль или более. Карбогидразид эффективно восстанавливает окислы железа и меди, переводя их в формы низкой валентности, обладающие меньшей растворимостью в водной среде. Это обуславливает уменьшение загрязнения среды соединениями меди и железа и способствует предотвращению медистых и железистых отложений на теплопередающих поверхностях котла и лопаточном аппарате турбин. Температурный диапазон должен быть 60–180 °С. Использовать после тепловой деаэрации.

Обработка теплоносителя энергетических установок с помощью поглотителя кислорода является радикальной мерой предупреждения кислородной коррозии и коррозионного растрескивания металла котлов, паровых турбин и оборудования конденсатно-питательного тракта, а также снижения содержания оксидов железа, меди и других продуктов коррозии в конденсатах, питательной, котловой воде и паре котлов.

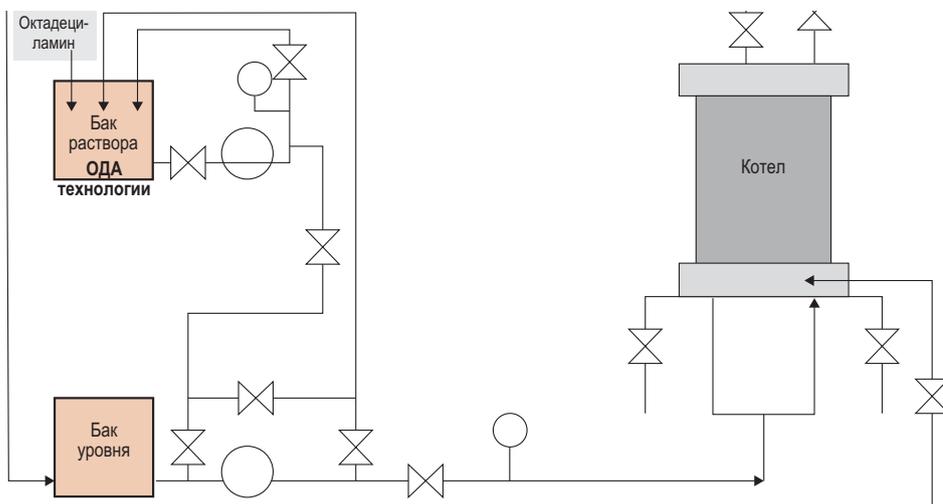


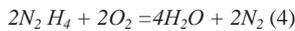
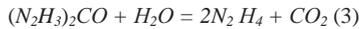
Схема 1

Реакция между карбогидразидом и кислородом протекает по двум уравнениям:

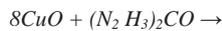
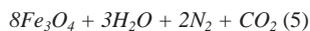
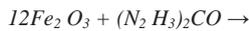
1. При температурах от 60 до 130 °С:



2. При температурах свыше 130 °С:



При работе энергетического оборудования, изготовленного из стали и медных сплавов, протекают реакции пассивации, образования магнетита (углеродистая сталь) и куприта (медьсодержащие сплавы):



В низкотемпературном конденсатном тракте преимущественно протекают реакции пассивации (5) и (6), причем карбогидразид образует защитную пленку на поверхности металла при температурах ниже 50 °С.

Основными факторами, определяющими скорость реакции $2 \div 6$, являются избыток карбогидразида, температура и значение pH среды.

Непосредственно реакция связывания кислорода карбогидразидом начинается с 60 до 130 °С. Свыше этого показателя карбогидразид разлагается на две молекулы гидразина, который, в свою очередь, взаимодействует с остаточным кислородом, завершая реакцию.

Защита от коррозии в энергетике

В результате заливки ржавой арматуры или некачественного бетона и его растрескивания происходит ржавление арматуры и дальнейшее его разрушение (фото 19).

При первых признаках растрескивания бетона перед гидрофобной защитой и заделкой трещин необходимо проводить мероприятия по предотвращению коррозии арматуры с применением мигрирующих ингибиторов коррозии (КФ-80 или ИФХАН-МИК-80). Все



Фото 19



Фото 20

части арматуры, выступающие вне бетона, необходимо обработать средством КФ-80. Бетон, который будет применяться для реставрации, обязательно должен содержать 3 объемных процента мигрирующего ингибитора коррозии.

После пропитки растрескавшегося бетона ингибитором необходимо закрыть все трещины от поступления влаги. Применяется раствор водостойкого бетона или заполнители трещин, гидрофобизаторы и гидрофобные составы на основе силикона либо фторированный защитный лак по бетону АФП-1.

Данная технология применялась при реставрации памятников архитектуры в 2012 г. – Триумфальной арки (г. Москва).

Далее рассмотрим еще одну очень распространенную проблему – коррозию цинка.

Коррозия цинка, или белая ржавчина

Обратите внимание на фото 20. Белый налет – это и есть коррозия цинка. Проблема в том, что цинк сильно разрушается от реакции Zn и ZnO до $Zn(OH)_2$, создается гигроскопичный слой, который усиливает и без того плохую ситуацию.

Коррозия цинка может проходить как с водородной, так и кислородной деполаризацией.

Максимальная устойчивость цинка и цинковых покрытий отмечается в интервале pH 9–11. При более низких или высоких значениях коррозия цинка значительно увеличивается.

Проблема чаще всего исходит от производителя изделий с цинковым покрытием. При производстве горячего цинкования в цеху присутствуют травильные ванны с парами кислот и влажная среда при продувке и охлаждении горячего цинка, с температурой на выходе из расплава цинка с 420 °С до цеховых. Таким образом, происходит процесс контакта во влажной атмосфере с парами кислот. Выпадают первые кристаллы коррозии цинка, которые превращаются в ржавые точки. Их видно на фото 21. При упаковке изделий с цинком в пачки процесс коррозии ускоряется (например, при упаковке в полиэтиленовую пленку). Данный оцинкованный материал с коррози-

ей окрашивать бесполезно: ЛКМ отслоится, цинк без покрытия за год исчезнет, и выступит коррозия металла. Можно посоветовать обработать коррозионный оцинкованный металл ортофосфорной кислотой с ингибиторами коррозии, например, раствором дезоксил ПР58 (фото 21). Здесь можно увидеть, что металл потерял большую часть цинка, но коррозионные процессы остановились и его можно красить.

Производителям оцинкованных материалов можно посоветовать только одно – добавить еще один процесс с участком нанесения защиты от коррозии цинка методом окунания или орошения, а не пытаться встроить в свою линию непредусмотренный для нее процесс при температурах в 200 °С.

Отдельно стоит остановиться на покрытиях – цинконаполненных красках. Чтобы цинк в таком ЛКМ работал как протекторная (катодная) защита, покрытие должно проводить ток. Микронные частицы цинка покрыты со всех сторон лаком, который не проводит ток. Ответьте себе на вопрос, как передвигается электронный потенциал в изоляторе? Нет перемещения электронов между ЛКМ и металлами Fe и Zn , нет и уравнения (1), а, значит, нет и защиты. До сих пор жду от производителей цинконаполненных красок и грунтов опровержения нашего утверждения.

Надеюсь, что эта статья поможет вам в решении сложных проблем с коррозией, когда бы они ни появились.



Фото 21