

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ивановская государственная текстильная академия»
(ИГТА)

Кафедра химии

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Методические указания
для студентов всех специальностей**

Иваново 2010

Методические указания содержат краткое изложение основных положений курса «Коррозия металлов», вопросы для контроля знаний, а также рекомендуемую литературу. Указания предназначены для студентов механических специальностей при изучении курса «Коррозия металлов». Кроме того, они могут быть использованы при изучении раздела «Электрохимия» в курсе «Химия» студентами всех специальностей.

Составители: канд. хим. наук, проф. В.В. Васильев,
канд. техн. наук, доц. А.В. Кольчугин
Научный редактор канд. техн. наук, проф. Г.М. Прияткин
Редактор И.Н. Худякова
Корректор К.А. Торопова
Компьютерная верстка С.Б. Евстигнеевой

Подписано в печать 10.04.2010. Формат 1/16 60x84. Бумага писчая.
Плоская печать. Усл.печ.л. 1,63. Уч.-изд.л. 1,56. Тираж 100 экз.
Заказ №

Редакционно-издательский отдел
Ивановской государственной текстильной академии
Копировально-множительное бюро
153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 21
Адрес в Интернете: www.IGTA.ru

ВВЕДЕНИЕ

Металлы и их сплавы являются важнейшими конструкционными материалами. В процессе хранения и эксплуатации металлических конструкций происходит их взаимодействие с окружающими веществами, в результате чего они разрушаются. В частности, ржавеют конструкции стальных мостов, железные кровли зданий, оборудование цехов, стальные трубопроводы в земле и т.д. Это результат коррозии металлов.

Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлических конструкций вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

Коррозионный процесс протекает на границе двух фаз: металл – окружающая среда, т.е. является гетерогенным процессом.

Коррозия металлов наносит огромный ущерб практически любой отрасли промышленности. Потери от коррозии можно разделить на две группы: *прямые* и *косвенные*.

Прямые потери складываются в основном из потерь непосредственно самого металла вследствие коррозии.

Косвенные потери огромны и обусловлены расходами, связанными с отказом в работе оборудования, его простоем, со стоимостью ремонта и замены деталей оборудования, с утечками нефти, газа через повреждения в трубопроводах и т.п.

В курсе коррозии металлов изучаются две связанные между собой проблемы:

- 1) установление механизма взаимодействия металлов с окружающей средой и общих закономерностей процессов коррозии;
- 2) изучение методов защиты металлов от коррозионного разрушения при их обработке и в процессе эксплуатации металлических конструкций в атмосфере, речной и морской воде, грунте, водных растворах солей, кислот, гидроксидов и т.д.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

С химической точки зрения металлы являются восстановителями. Они легко отдают валентные электроны и образуют положительно заряженные ионы. Во всех соединениях они проявляют толь-

ко положительные степени окисления. Многие металлы, например, железо, хром, марганец имеют переменные степени окисления. Восстановительные свойства металлов различны и определяются их стандартным электродным потенциалом. В табл. 1 приведены электродные потенциалы для металлов, которые образуют ряд стандартных электродных потенциалов.

Таблица 1

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов

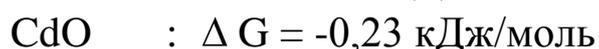
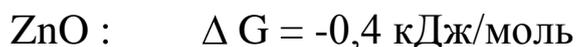
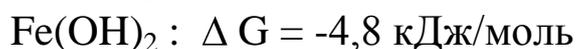
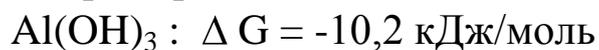
Электрод		E°, В
Окисленная форма	Восстановленная форма	
Li⁺	Li	-3,04
K⁺	K	-2,92
Ca²⁺	Ca	-2,87
Na⁺	Na	-2,71
Mg²⁺	Mg	-2,37
Al³⁺	Al	-1,66
Mn²⁺	Mn	-1,18
Zn²⁺	Zn	-0,76
Cr³⁺	Cr	-0,74
Fe²⁺	Fe	-0,44
Ni²⁺	Ni	-0,25
Sn²⁺	Sn	-0,14
Pb²⁺	Pb	-0,13
H⁺	1/2H₂	0,00
Cu²⁺	Cu	+0,34
Ag⁺	Ag	+0,80
Pt²⁺	Pt	+1,20
Au³⁺	Au	+1,50

По своей химической активности и положению в ряду стандартных потенциалов металлы делятся на три группы:

- 1) активные – от Li до Al включительно – вытесняют водород из воды и растворов кислот;
- 2) средней активности – от Mn до Pb включительно – вытесняют водород из растворов кислот;
- 3) неактивные – стоящие в ряду после водорода – не вытесняют водород из растворов кислот.

Из курса общей химии известно, что все процессы, протекающие в природе, в том числе и процессы коррозии, имеют определенную направленность и являются самопроизвольными. Критерием самопроизвольного протекания процесса в термодинамике является изменение изобарно-изотермического потенциала или энергии Гиббса (ΔG). Условием принципиальной возможности самопроизвольного процесса является уменьшение энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$. Для большинства соединений металлов величины ΔG имеют отрицательное значение, что свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания реакции окисления металла. Чем больше отрицательная величина ΔG , тем сильнее стремление металла к коррозии.

Например, для



Все эти металлы могут самопроизвольно корродировать (окисляться). Следовательно, основной причиной коррозии металлов в атмосфере или других средах является их термодинамическая нестабильность. Степень термодинамической нестабильности металла зависит от его природы, характера коррозионной среды и конкретных условий.

Основной причиной, вызывающей коррозионное разрушение металлов и сплавов, является протекание на их поверхности электрохимических или химических реакций.

В зависимости от характера этих реакций и соответственно механизма протекания все коррозионные процессы делят на два вида – химические и электрохимические:

1) *химической коррозией* называют процессы, протекающие при непосредственном химическом взаимодействии между металлом и агрессивной средой и не сопровождающиеся возникновением электрического тока;

2) *электрохимической коррозией* называют процессы взаимодействия металлов с водными растворами электролитов, сопровождающиеся возникновением в системе электрического тока, то есть упорядоченным передвижением электронов и ионов от одного участка металла к другому.

Одно из принципиальных различий между этими двумя механизмами коррозии металлов заключается в том, что при электрохимической коррозии одновременно происходят два процесса: окислительный (растворение металла на одном участке) и восстановительный (разряд катионов из раствора, восстановление кислорода и других окислителей на другом участке металла). Например, при растворении цинка в серной кислоте образуются ионы цинка и выделяется газообразный водород. При химической коррозии продукты коррозии образуются непосредственно на участках поверхности, где происходит разрушение металла. Однако следует учитывать, что такое деление коррозионных процессов является несколько условным, так как механизм коррозии может изменяться. Например, электрохимическая коррозия железа в парах воды при повышении температуры переходит в химическую, а в жидкости, являющейся неэлектролитом, химическая коррозия в присутствии влаги, переходит в электрохимическую.

По условиям протекания коррозии, различают несколько видов коррозии:

- 1) *газовую* – коррозию в газах при высоких температурах;
- 2) *атмосферную* – коррозию в атмосфере воздуха или влажного газа;
- 3) *жидкостную* – коррозию в жидкой среде (в растворах неэлектролитов и электролитов);
- 4) *подземную* – коррозию в почвах и грунтах;
- 5) *биокоррозию* – коррозию под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов;
- 6) *структурную* – коррозию, связанную со структурной неоднородностью металла;
- 7) коррозию *блуждающими токами*;
- 8) *контактную* – электрохимическую коррозию, вызванную контактом металлов, имеющих разные электродные потенциалы в данном электролите;
- 9) *щелевую* – коррозию в щелях и зазорах между металлами;
- 10) *коррозию под напряжением* – коррозию при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений;
- 11) *коррозионную кавитацию* – разрушение металла, вызванное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды.

По характеру коррозионных разрушений различают следующие виды коррозии:

1) *сплошную* или общую коррозию, охватывающую всю поверхность металла, находящуюся под воздействием коррозионной среды. Она бывает: равномерной, неравномерной, избирательной;

2) *местную* коррозию, охватывающую отдельные участки металла. Она бывает: точечной (питтинг), сквозной, язвенной и др.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Как отмечалось выше, процесс разрушения металлов и сплавов вследствие взаимодействия их с внешней средой, который не сопровождается возникновением электрических токов, называется химической коррозией. По условиям протекания процесса различают следующие виды химической коррозии:

1. *Газовая коррозия* – коррозия металлов, вызываемая действием паров и газов при высоких температурах при условии, что на поверхности металла не конденсируется пленка жидкости, проводящая электрический ток.

2. *Жидкостная коррозия* – коррозия металлов в жидкостях, не проводящих электрический ток.

2.1. ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ

Газовая коррозия наиболее часто встречается в процессе эксплуатации металлов. Газовой коррозии подвергаются металлические изделия, детали и аппараты, работающие при повышенных температурах в условиях воздействия агрессивных газов. Это процессы окисления арматуры печей, деталей двигателей внутреннего сгорания, металлов при горячей прокатке, отжиге, закалке и др. Наиболее агрессивными по отношению к большинству металлов являются газы, содержащие серу (H_2S , SO_2), а также галогены и их соединения (Cl_2 , F_2 , I_2 , Br_2 , HCl , HF). Кислород также считают агрессивным газом, поскольку известно, что многие металлы при соприкосновении с воздухом образуют на поверхности оксидные соединения, являющиеся продуктами коррозии. Поскольку именно оксиды чаще всего и являются продуктами газовой коррозии, рассмотрим этот вид коррозии на их примере.

2.1.1. Виды оксидных пленок и законы их роста

Даже при комнатной температуре на поверхности многих металлов на воздухе образуется тончайший слой оксидов. Образовавшаяся оксидная пленка может защищать металл от дальнейшего окисления. Чтобы пленка имела защитные свойства, она должна быть сплошной, хорошо сцепленной с основным металлом и иметь близкий к нему коэффициент теплового расширения, а также не должна разрушаться в агрессивной среде.

Толщина пленок, образующихся при взаимодействии металлов с сухим воздухом или другими окислителями, зависит от природы металла, характера среды, температуры и других факторов. По толщине пленки можно разделить на следующие три группы:

- 1) тонкие, невидимые (толщина менее 40 нм);
- 2) средней толщины, дающие цвета побежалости (толщина 40-500 нм);
- 3) толстые, видимые (толщина более 500 нм).

Основным условием предотвращения дальнейшего окисления металла, покрытого оксидной пленкой, является беспористость этой пленки, ее сплошность. Возможность образования такой сплошной пленки определяется соотношением объемов образованного оксида и окисленного металла. Условие сплошности пленок было сформулировано Пиллингом и Бедворсом и заключается в следующем.

Если объем химического соединения (например, оксида $V_{ок}$) меньше, чем объем металла (V_{Me}), образующего это соединение, можно ожидать получения несплошной, пористой пленки, обладающей слабыми защитными свойствами.

При обратном соотношении $V_{ок}$ и V_{Me} можно ожидать образования сплошных пленок, способных защищать металл от коррозии.

Объем металла равен:

$$V_{Me} = \frac{A}{d},$$

где A – атомная масса металла;

d – плотность металла.

Объем полученного оксида будет равен:

$$V_{ок} = \frac{M}{n \cdot D},$$

где M – молекулярная масса оксида;

n – число атомов металла в молекуле оксида;

D – плотность оксида.

То есть, если $\frac{V_{ок}}{V_{Me}} = \frac{M \cdot d}{n \cdot D \cdot A} < 1$, пленка не будет сплошной, а

если $\frac{V_{ок}}{V_{Me}} > 1$, пленка может быть сплошной.

Значения этой величины рассчитаны для металлов. Например, металлами, имеющими $V_{ок}/V_{Me} < 1$ являются – К, Na, Ca, Ba, Mg, которые образуют рыхлые пленки со слабыми защитными свойствами.

Величину $V_{ок}/V_{Me} > 1$ имеют многие металлы, например Al, Sn, Ti, Zn, Ni, Cr, Fe и др. Их оксидные пленки тормозят дальнейшее окисление металла. Однако в ряде случаев могут быть отклонения от этой закономерности. Например, в реальных условиях в пленке в процессе ее роста могут возникать напряжения, разрушающие пленку. Может иметь место также недостаточная пластичность пленки, летучесть оксидов и т.д.

В зависимости от природы металла рост пленок подчиняется различным закономерностям (рис.1).

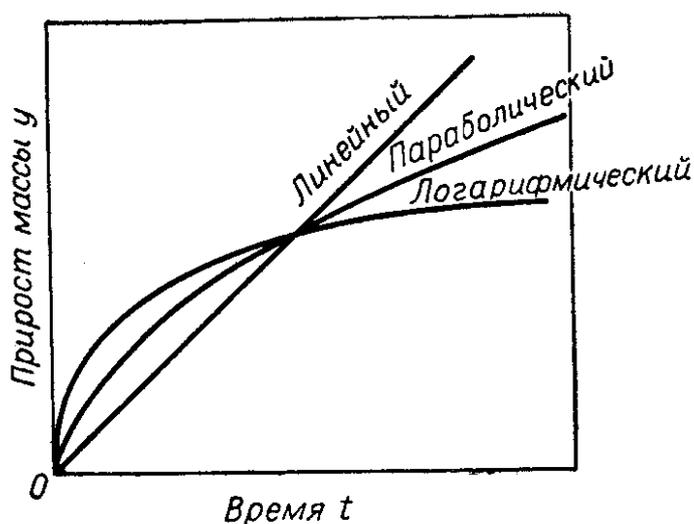


Рис. 1. Графики, иллюстрирующие законы окисления металлов

Для металлов, имеющих соотношение $V_{ок}/V_{Me} < 1$ (щелочных и щелочноземельных), когда пленки не обладают защитными свойствами, толщина пленок подчиняется линейному закону роста:

$$y = K \tau,$$

где y – толщина пленок;

τ – время окисления;

K – постоянная.

Если пленка обладает защитными свойствами, то по мере ее роста скорость окисления уменьшается. Чем более высокими защитными свойствами обладает пленка, тем меньше скорость диффузии окислителя через нее и меньше скорость ее роста. Возможна параболическая зависимость:

$$y^2 = K\tau.$$

В некоторых случаях рост пленок идет с сильным затуханием по логарифмической зависимости:

$$y = \ln(k\tau).$$

Пленки, растущие по этому закону, обладают лучшими защитными свойствами, например, для меди, никеля и железа в соответствующем интервале температур.

2.1.2. Влияние различных факторов на скорость газовой коррозии

Скорость и характер процесса химической коррозии зависит от многих факторов. Внешними называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость движения среды и др.). Внутренними называют факторы, связанные с составом и структурой металла, внутренними напряжениями в металле, характером обработки поверхности и др.

Температура очень сильно влияет на скорость коррозии: с ее повышением процессы окисления металлов протекают значительно быстрее. С изменением температуры может изменяться даже состав оксидных пленок, например, на железе. Колебания температур, особенно попеременные нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металлов, так как в оксидной пленке образуются трещины, и она может отслаиваться от металла (например, для железа и сталей).

Влияние состава газовой среды на скорость коррозии велико, специфично для разных металлов и изменяется с температурой. Например, никель, относительно устойчивый в среде O_2 , H_2O и CO_2 , сильно корродирует в атмосфере SO_2 . Медь более устойчива в атмосфере SO_2 , но быстро корродирует в атмосфере кислорода. Хром обладает большой жаростойкостью во всех атмосферах.

Состав газовой среды очень сильно влияет на скорость окисления наиболее важных конструкционных материалов – железа и стали. Особенно сильно влияют кислород, соединения серы и водяные пары. Насыщение воздуха парами воды увеличивает скорость коррозии стали в два-три раза. При наличии в газовой среде соединений серы железо и сталь часто подвергаются межкристаллической коррозии, особенно при температурах выше $1000^\circ C$. Повышение содержания в газовой среде оксида углерода CO сильно понижает скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей, однако при большом количестве CO в газовой среде может произойти науглероживание поверхности стали.

При увеличении скорости движения газовой среды скорость окисления металлов сначала быстро возрастает и в дальнейшем практически не изменяется.

Защитные свойства образующейся пленки продуктов коррозии и, следовательно, коррозионная стойкость металлов находятся в зависимости от ее состава. Что касается сплавов на основе железа, то можно отметить следующие закономерности.

При высоких температурах (выше $800^\circ C$) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления уменьшается вследствие более интенсивного образования оксида углерода. Это приводит к торможению окисления железа и усилению образования в окалине газовых пузырей. *Сера, фосфор, никель и марганец* не влияют на окисление железа. *Титан, медь, кобальт и бериллий* заметно замедляют окисление железа, что связано с повышением защитных свойств образующейся окалины. *Хром, алюминий и кремний* сильно замедляют окисление железа из-за образования высокозащитных оксидных пленок. Поэтому эти элементы широко применяют для легирования стали в целях повышения ее жаростойкости.

Характер обработки поверхности металла также влияет на скорость газовой коррозии. Чем тщательнее обработана поверхность ста-

ли, тем меньше скорость ее окисления. Это обусловлено в основном худшей сохранностью защитных пленок на неровных поверхностях.

Существуют также и особые случаи газовой коррозии металлов, когда агрессивными газами являются не кислород, а оксиды азота, сернистые соединения, хлор, хлористый водород и др.

Для многих металлов характерна карбонильная коррозия за счет их взаимодействия в особых условиях с оксидом углерода (II) с образованием легко возгоняющихся веществ – карбониллов:



2.2. ЖИДКОСТНАЯ КОРРОЗИЯ

Химическая коррозия наблюдается не только в сухих газах, но и в некоторых жидких средах, например, в неэлектролитах и жидких металлах.

К неэлектролитам, т.е. к жидкостям, не проводящим электрический ток, относятся, например, жидкий бром, расплавленная сера, а также многие органические вещества, в частности органические растворители (бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ и др.), жидкое топливо (нефть, керосин, бензин и др.), смазочные масла.

Суммарный процесс химической коррозии в неэлектролитах может быть разделен на ряд стадий, каждая из которых может определять скорость процесса:

- 1) диффузия реагента (окислителя) к поверхности металла;
- 2) адсорбция реагирующих частиц на металле;
- 3) химическая реакция реагента с металлом;
- 4) десорбция продуктов реакции с поверхности металла;
- 5) диффузия продуктов реакции от металла в объем неэлектролитов.

Входящие в состав жидкого топлива углеводороды и органические растворители не активны по отношению к металлам и не разрушают их. Активность им придают различные примеси, которые вступают с металлами в различные реакции и разрушают их. В частности, высокую коррозионную активность сообщают нефти растворенные в ней сернистые соединения: меркаптаны, сероводород, элементарная сера. Взаимодействие их с Fe, Pb, Cu, Ag и другими металлами приводит к образованию продуктов коррозии – сульфидов этих металлов. Те же явления наблюдаются при действии на метал-

лы фенолов, содержащих сернистые соединения. При повышении температуры скорость коррозии металлов возрастает.

Попадание воды в неэлектролиты значительно активизирует действие в них примесей и вызывает, особенно в присутствии солей и кислот, интенсивное протекание электрохимической коррозии, т.е. изменяет механизм коррозионного процесса.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Как уже отмечалось, электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлов вследствие их электрохимического взаимодействия с окружающей средой, проводящей электрический ток, т.е. с электролитом.

Этот тип коррозии во много раз более распространен, чем химическая коррозия. Он имеет место при взаимодействии металлов с жидкими электролитами (водой, водными растворами солей, кислот и щелочей и т.д.). Примерами такого вида коррозии являются: ржавление различных металлических изделий и конструкций в атмосфере (оборудование заводов, стальных мостов, каркасов зданий, транспортных средств и др.); ржавление стальных трубопроводов в земле; коррозия обшивки судов в речной и морской воде; разрушение баков и аппаратов растворами солей, кислот и щелочей на химических и других заводах и т.п.

3.1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАБОТА КОРРОЗИОННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Согласно теории электрохимической коррозии, коррозионный процесс возникает в результате работы множества короткозамкнутых гальванических элементов, образующихся вследствие неоднородности металла или окружающей среды.

Поверхность корродирующего металла упрощенно можно рассматривать как двухэлектродную систему, состоящую из участков двух видов – анодных и катодных, находящихся в одном и том же электролите. За счет разности потенциалов катода и анода работа коррозионного элемента напоминает работу гальванического элемента и сопровождается перемещением электронов в металле и ионов в электролите (рис.2).

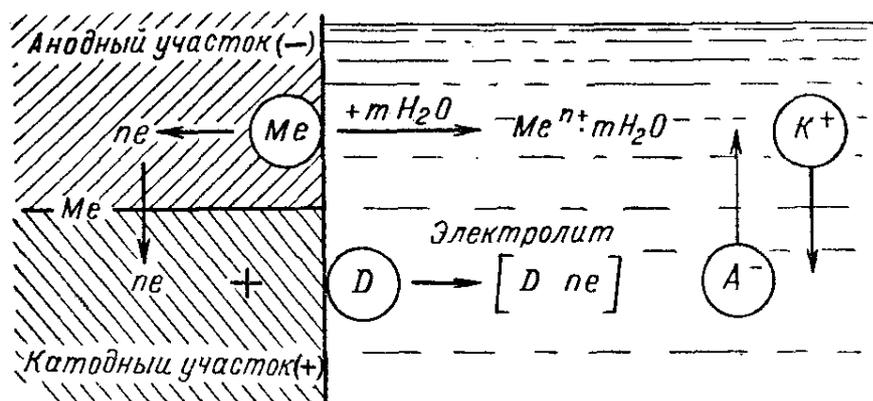


Рис. 2. Схема электрохимического коррозионного процесса

Электрохимическое растворение металла – сложный процесс, состоящий из трех основных процессов:

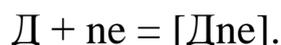
1) анодного процесса – растворения металла в электролите с образованием гидратированных ионов:



избыточные электроны при этом остаются на поверхности металла;

2) процесса движения электронов по металлу от анодных участков к катодным и перемещения катионов и анионов в растворе;

3) катодного процесса – присоединения электронов какими-либо ионами или молекулами раствора – депольризаторами (Д), способными к восстановлению на катодных участках:



Депольризаторами катодного процесса могут быть атомы кислорода, ионы водорода или другие ионы раствора. Катодная реакция определяется составом раствора в каждом конкретном случае.

3.2. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С КИСЛОРОДНОЙ И ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Процессы коррозии металлов, в которых катодная депольризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называются процессами с *кислородной депольризацией*.

С кислородной депольризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере (например, ржавеет металлическое оборудование заводов); металлы, соприкасающиеся с водой и нейтральными

водными растворами солей; металлы, находящиеся в грунте, и т.д. Коррозия с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

Катодный процесс кислородной деполяризации включает в себя следующие стадии:

– растворение кислорода воздуха в электролите (прохождение кислорода через поверхность раздела «воздух-электролит»);

– перенос растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения электролита, обусловленного естественной конвекцией или дополнительным перемешиванием;

– процесс принятия кислородом электронов (ионизация кислорода).

Процесс ионизации определяется кислотностью электролита:

а) в нейтральных и щелочных растворах:



б) в кислых растворах:



Процессы коррозии металлов, в которых катодная реакция осуществляется ионами водорода, называют процессами коррозии металлов с *водородной деполяризацией*.

С водородной деполяризацией корродируют металлы, соприкасающиеся с растворами кислот, например, стальные цистерны, в которых перевозят кислоты и т.д.

Иногда, упрощенно, процесс восстановления ионов водорода описывают реакцией:



или



На самом деле, катодный процесс водородной деполяризации состоит из следующих стадий:

– диффузия ионов водорода H^+ к катодным участкам корродирующего металла;

– разряд ионов водорода $\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}}$;

– ионизация атомов водорода $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} = \text{H}_2$;

– образование и отрыв пузырьков водорода от катодных участков $\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2 + \dots = n\text{H}_2$.

В связи с тем, что потенциал E_4 более отрицателен по сравнению с E_1 и E_2 , коррозия металлов с водородной деполяризацией является термодинамически менее вероятным процессом, чем коррозия металлов с кислородной деполяризацией.

3.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ КОРРОЗИЮ

На скорость электрохимической коррозии металлов влияют различные факторы, которые можно разделить на две группы: внутренние и внешние.

3.3.1. Влияние внутренних факторов на электрохимическую коррозию

Влияние природы металлов на их термодинамическую нестабильность и деление их на 5 групп, было рассмотрено в разделе 2.

Состояние поверхности металла, в частности чистота обработки, оказывает влияние на начальную стадию коррозии, пока не исчезнет в результате коррозии металла его исходная поверхность. На гладкой поверхности металла, например, менее благоприятны условия для конденсации паров влаги при атмосферной коррозии. Грубая обработка поверхности затрудняет формирование однородных защитных пленок.

Гетерогенность металла обычно приводит к увеличению коррозионного разрушения сплавов. Но в ряде случаев в зависимости от природы примесей и их содержания в сплаве гетерогенность металла может не влиять или даже снижать коррозию сплава.

Механические напряжения, возникающие в металле в результате его термообработки и различных деформаций, очень сильно снижают коррозионную стойкость металла.

3.3.2. Влияние внешних факторов на электрохимическую коррозию

Водородный показатель, т.е. pH растворов, может сильно влиять на скорость электрохимической коррозии.

Можно выделить четыре основные группы металлов по зависимости скорости коррозии от pH растворов:

1) металлы, устойчивые как в кислых, так и в щелочных растворах (Au, Pt, Ag);

2) металлы, устойчивые в щелочных растворах (Ni, Co, Cd);

3) металлы, устойчивые в кислых растворах (Ta, Mo, W);

4) металлы, устойчивые в нейтральных, слабощелочных и слабокислых растворах и неустойчивые в кислых и в щелочных растворах (Fe, Zn, Al, Sn, Pb).

Причины различного влияния pH растворов на устойчивость металлов для большинства из них хорошо изучены. Чаще всего они объясняются тем, что при некотором значении pH образуются труднорастворимые оксиды, гидроксиды или соли, блокирующие поверхность металла и уменьшающие скорость его коррозии.

Скорость электрохимической коррозии металлов в растворах солей зависит от природы растворенной соли и ее концентрации, причем эта зависимость может быть различной:

1) если соль подвергается гидролизу, то она оказывает влияние на скорость коррозии, поскольку при этом уменьшается pH раствора (например, при гидролизе $AlCl_3$) или pH увеличивается (например, при гидролизе Na_2CO_3); с изменением концентрации таких солей изменяется кислотность раствора с соответствующим изменением скорости коррозии металла;

2) если растворенная в воде соль образует с продуктами коррозии металла пленку труднорастворимого соединения (например, пленка фосфата железа при коррозии железа в растворах соответствующих солей), то скорость коррозии уменьшается по сравнению с коррозией в воде;

3) если соли образуют с ионом корродирующего металла комплексы и облегчают протекание анодного процесса растворения металла (например, соли аммония или цианиды), это приводит к увеличению скорости коррозии. Подобное действие оказывают также галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-), называемые активными ионами. Они адсорбируются на поверхности оксидной пленки, вытесняют в ней ионы кислорода, что делает пленку растворимой и приводит к образованию пор и увеличению скорости коррозии металла. Действующие таким образом вещества называют стимуляторами или ускорителями коррозии.

Вещества, которые при введении в коррозионную среду заметно снижают скорость коррозии металла или сплава, называют *ингибиторами* или *замедлителями коррозии*. Они различны по своей природе и могут быть как неорганического, так и органического происхождения. Они адсорбируются на поверхности металла, часто создают экранирующую пленку и тормозят процесс коррозии. По этой причине они находят применение при защите металлов от коррозии.

На скорость электрохимической коррозии влияет также скорость движения электролита. Эта зависимость имеет сложный характер. Вначале скорость коррозии сильно возрастает (увеличивается подвод кислорода к поверхности металла), затем она уменьшается за счет образования защитных пассивных пленок при достаточно высоких концентрациях кислорода. При больших скоростях движения жидкости наступает механическое разрушение защитных пленок или даже металла, коррозия вновь возрастает. Если в воде имеются активные ионы (например, хлорид-ионы), то пассивации металла не наблюдается, и с увеличением скорости движения жидкости коррозия железа или стали непрерывно возрастает.

Повышение температуры в большинстве случаев оказывает значительное ускоряющее влияние на скорость электрохимической коррозии металлов.

4. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Для защиты металлов от коррозии применяются различные методы: легирование металлов, обработка коррозионной среды, электрохимическая защита, нанесение металлических и неметаллических покрытий.

4.1. ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Легирование металлов позволяет получать коррозионностойкие сплавы, превосходящие по стойкости основной металл. Примерами могут служить сплавы меди (латунь и бронза), легирование меди алюминием для повышения коррозионной стойкости в атмосферных условиях; легирование стали хромом и никелем с целью создания хромоникелевых сплавов.

4.2. ОБРАБОТКА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

Коррозионную среду обрабатывают с целью уменьшения ее агрессивного воздействия на металл. Однако такая обработка целесообразна при небольших объемах электролитов. Обработка среды заключается во введении в среду ингибиторов коррозии или в уменьшении содержания деполяризатора в электролитах.

Ингибиторы коррозии, введенные в коррозионную среду в малых количествах, полностью предотвращают коррозию металлов или значительно снижают ее скорость. В зависимости от характера среды ингибиторы выступают как замедлители кислотной или щелочной коррозии, коррозии в нейтральных растворах, в неводных средах. В основном, ингибиторы являются органическими соединениями.

В воде и в нейтральных водных растворах ингибиторами коррозии сталей и чугуна являются также нитрит натрия, хроматы и дихроматы, фосфаты совместно с хроматами. Все они добавляются в концентрациях от 0,01% до нескольких процентов.

Скорость электрохимической коррозии существенно зависит от концентрации деполяризатора в электролите (ионов водорода, молекул кислорода и др.). Уменьшение их концентрации является эффективным методом понижения скорости коррозии металла. Примерами такой обработки коррозионной среды является обескислороживание и деаэрация воды (при коррозии с кислородной деполяризацией) или нейтрализация кислых сред (при коррозии с водородной деполяризацией). Так как в нейтральных средах коррозия незначительна и практически не зависит от pH среды, нейтрализацию кислых растворов проводят известью или щелочью до pH=5.

Деаэрацию воды осуществляют различными методами:

1. Термический – нагревание воды, в результате чего из нее удаляют растворенные газы, в том числе и кислород.

2. Химическое обескислороживание воды осуществляется введением в нее восстановителей, чаще всего сульфита натрия:



Для этой же цели применяют гидразин-гидрат:



Существуют также и другие методы.

4.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Электрохимическая защита подразделяется на катодную и анодную защиту. Катодная защита подразделяется на защиту внешним током и протекторную защиту.

Механизм *защиты внешним током* (рис. 3) сводится к тому, что за счет внешней катодной поляризации защищаемому металлу навязывают потенциал, при котором его коррозия замедляется. Суть этого способа заключается в том, что защищаемую конструкцию подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, а к положительному полюсу подсоединяют электрод, которым может являться металлолом, а именно отрезок стальной трубы, рельсы и т.п. (см. рис.3).

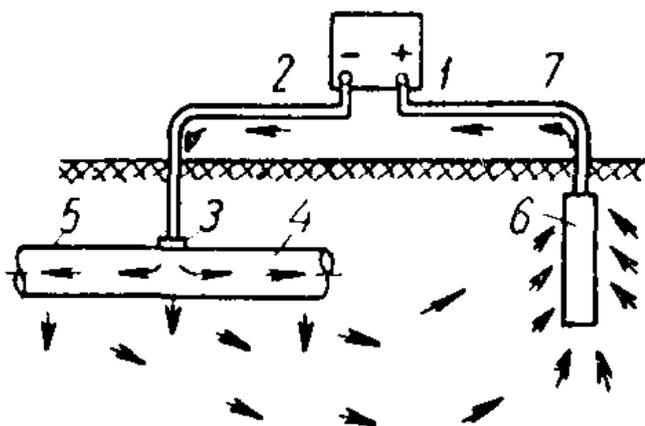


Рис. 3. Схема катодной защиты внешним током:

- 1 – источник постоянного тока; 2 – соединительный провод;
 3 – пункт дренажа; 4 – защищаемая труба; 5 – изолирующее покрытие; 6 – анодное заземление; 7 – соединительный провод

Протекторная защита (рис.4) состоит в том, что к защищаемой конструкции подсоединяют металл или сплав, электродный потенциал которого более электроотрицателен, чем потенциал металла защищаемой конструкции. В качестве протекторов обычно используют цинк или сплавы цинка с алюминием. Иногда применяют сплавы на основе магния. Протекторы применяют для защиты металлических конструкций от коррозии в морской воде, других нейтральных коррозионных средах, а также в почве.

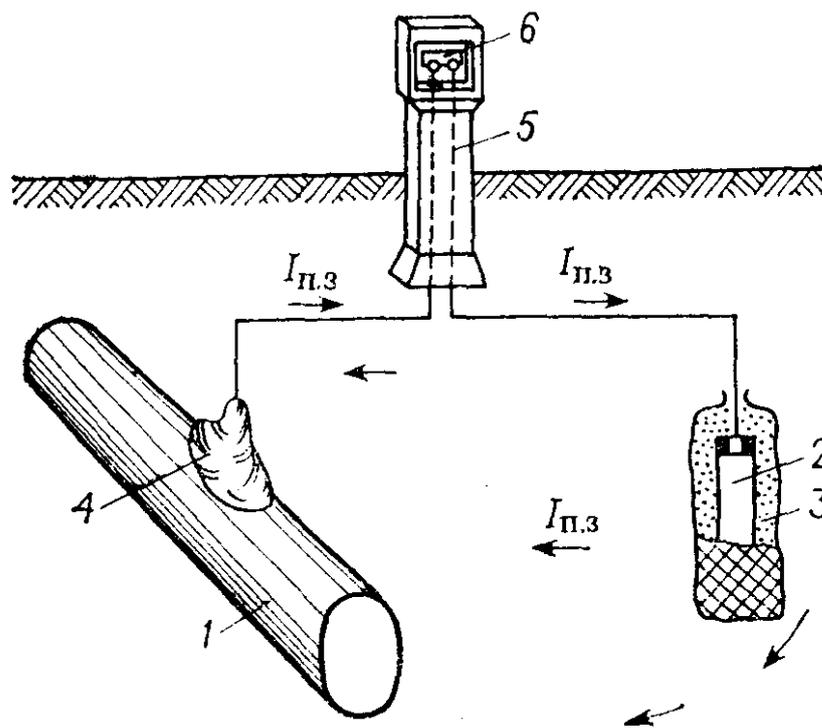
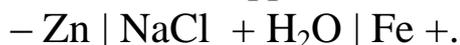


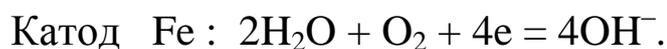
Рис. 4. Схема протекторной защиты:

1 – подземная стальная конструкция; 2 – протектор – магниевый сплав;
 3 – наполнитель; 4 – электрический контакт; 5 – контрольно-измерительный вывод; 6 – закороченные клеммы; $I_{п.з}$ – сила тока протекторной защиты

В образующемся гальваническом элементе протектор служит анодом и постепенно растворяется, а коррозия катода полностью прекращается или значительно уменьшается. Например, при защите стали от коррозии в морской воде, содержащей NaCl, с помощью цинкового протектора условной схемой коррозионного микроэлемента будет следующая:



Реакции на электродах:



Анодную защиту внешним током используют реже и только для особых случаев.

4.4. ЗАЩИТА МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Для защиты металлов от коррозии используют различные виды покрытий: металлические, лакокрасочные и полимерные покрытия и

покрытия, образованные в результате химической или электрохимической обработки поверхности металла. Роль любого покрытия сводится в основном к изоляции металла от внешней среды.

Выбор типа покрытия зависит от условий, в которых следует использовать металл. Для защиты изделий, не подвергающихся механическим воздействиям и применяющимся в сухих жилых помещениях, обычно бывает достаточно однослойного лакокрасочного покрытия или соответствующей химической обработки поверхности металла: оксидирования или фосфатирования. Для защиты металлических конструкций (железнодорожные мосты, подъемные краны и т.п.), а также железнодорожных вагонов, наружных деталей автомобилей, велосипедов и др., подвергающихся воздействию влажной атмосферы, применяют сложные по составу и способу нанесения лакокрасочные покрытия. Во многих случаях требуется не только защищать изделия от воздействия атмосферы, но и придать их поверхности декоративный внешний вид. Для этой цели используют металлические защитно-декоративные покрытия никелем, хромом, серебром, золотом и т.п.

Для работы в условиях высоких температур применяют изделия, изготовленные из специальных жаростойких сплавов. Поскольку специальные сплавы дороги, в промышленности широкое применение нашли диффузионные покрытия простой углеродистой стали хромом, алюминием, кремнием.

4.4.1. Виды металлических покрытий и способы их нанесения

Различают два вида металлических покрытий – анодные и катодные.

Анодным называют покрытие металлом с более отрицательным потенциалом, чем потенциал защищаемого металла. При хорошем состоянии покрытия коррозионная стойкость защищаемого изделия определяется только стойкостью покрытия. При нарушении сплошности покрытия возникает гальванический элемент, в котором металл-покрытие выполняет роль анода и растворяется, а защищаемый металл – роль катода и при этом не корродирует. Примером анодных покрытий для стальных изделий могут служить цинковые покрытия.

Катодным называют покрытие металлом с более положительным потенциалом, чем потенциал основного металла. Оно защищает основной металл чисто механически. При нарушении сплошности покрытия в образующемся гальваническом элементе основной металл подвергается разрушению, являясь анодом. Катодные покрытия чаще используют в сухих помещениях, а сверху иногда дополнительно покрывают бесцветными лаками или другими полимерными материалами. Для стальных изделий примерами катодных покрытий могут являться никель и олово.

Используют различные способы нанесения металлических покрытий. Один из давних и простых способов, который до сих пор широко распространен, – нанесение покрытия погружением в расплавленный металл. Так можно наносить цинк, олово, свинец, алюминий. Основным металлом чаще всего является сталь (листы, лента, проволока).

Но способ имеет ряд недостатков: сравнительно большой расход металла на покрытие, неравномерность покрытий по толщине, непригодность этого метода для покрытия резьбовых деталей и изделий с узкими отверстиями.

Другой способ нанесения металлических покрытий – плакирование, т.е. процесс механического нанесения одного металла на другой. Обычно плакирование производят механотермическим способом. Для этого под прессом при нагреве прокатывают основной и плакирующий металлы. В большинстве случаев основным металлом является мягкая сталь, на которую напрессовывают медь, латунь, никель, нержавеющую сталь, алюминий. Вместе с тем, плакирование – один из основных способов защиты от коррозии алюминия и его легких сплавов, в частности, дюралюмина. Для повышения его коррозионной стойкости его покрывают чистым алюминием (не ниже 99,5% Al). Толщина плакирующего слоя составляет обычно с каждой стороны 4-5% от толщины основного металла.

Распространенным способом нанесения металлических покрытий является электролитический (гальванический) способ. Процесс проводят методом электролиза постоянным током растворов электролитов, содержащих ионы осаждаемого металла (рис.5). Защищаемое изделие подключают к отрицательному полюсу источника тока в качестве катода, а в качестве анодов используют чаще всего металл, который осаждают на катоде. Достоинство метода состоит в

том, что можно получать покрытия любой толщины, исключив непроизводительный расход осаждаемого металла, что наблюдается в других способах осаждения покрытий. Электролитические покрытия получают равномерные по толщине, гладкие, иногда блестящие в зависимости от состава электролитов и условий осаждения.

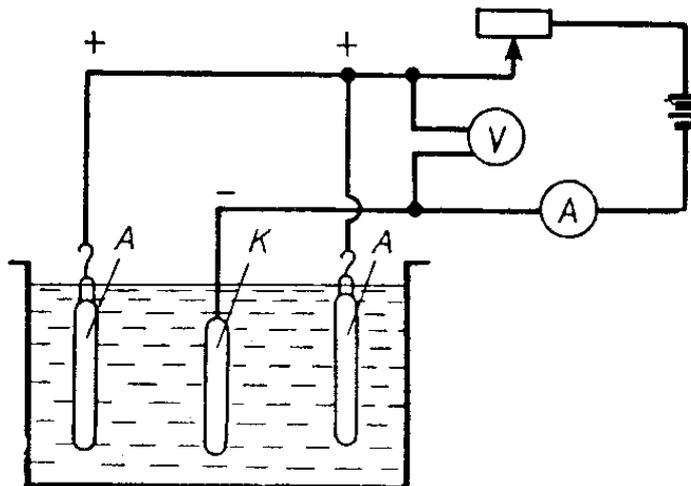


Рис. 5. Схема простейшего электролизера для нанесения гальванических покрытий:

А – аноды (металл-покрытие); К – катод (покрываемый предмет)

4.4.2. Виды неметаллических покрытий и способы их нанесения

Неметаллические защитные покрытия, в зависимости от состава, могут быть разделены на две группы: *неорганические* и *органические*.

К неорганическим покрытиям могут быть отнесены оксидные, фосфатные пленки на металлах, эмалевые покрытия.

Создание на поверхности металлов защитных оксидных пленок называют оксидированием. Оксидированию подвергают чаще всего сталь и алюминий. Оксидные покрытия стали предназначены для их временной защиты и эксплуатации в закрытых помещениях.

Существуют *термические* и *химические* способы оксидирования стали. Термическое оксидирование проводят при температуре 350-450⁰С, после чего изделие охлаждают в минеральном масле.

Химическое оксидирование стали осуществляют в растворе щелочи, нитратов и нитритов щелочных металлов при температуре 135-140⁰С. Иногда используют бесщелочные растворы. Оксидные

покрытия стали имеют черный цвет, поэтому иногда процесс оксидирования называют воронением.

Алюминий и его сплавы оксидируют химическим и электрохимическим способами. Второй способ называют также анодированием алюминия. Он позволяет получить оксидные пленки достаточно большой толщины с высокими защитными свойствами. Оксидные пленки на алюминии являются бесцветными и пористыми, что позволяет окрашивать их в разные цвета погружением в раствор красителей для получения красивого декоративного вида.

Осаждение эмалевых покрытий широко применяется в промышленности, так как позволяет сочетать механическую прочность защищаемого металла с химической стойкостью и декоративными качествами эмали. Эмалевые покрытия применяют для изготовления аппаратов химической, пищевой, оборонной, медицинской промышленности, а также для изготовления бытовых изделий и в ювелирном производстве. Эмаль наносят на черные металлы (сталь, чугун, железо), цветные (медь, латунь, бронза) и благородные (платина, золото, серебро). Эмаль имеет в своем составе много различных компонентов, выполняющих определенные функции, но основную ее часть обычно составляет кварцевый песок. Эмалирование проводят в расплаве при температуре более 700°C . На черные металлы наносят два слоя эмали, первый из которых выполняет функцию грунта. На цветные и благородные металлы грунт не наносят.

К покрытиям органического происхождения относят лакокрасочные покрытия, покрытия полимерными материалами и резиной.

Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и во многих случаях незаменимы для длительной защиты от коррозии металлических сооружений, подвергающихся воздействию атмосферы. Они также часто применяются для декоративной отделки изделий, ряда специальных целей. Лакокрасочное покрытие должно быть сплошным, беспористым, химически стойким, обладать высокой адгезией, определенной механической прочностью и твердостью.

Покрытие наносят различными способами: кистью, погружением изделия в лакокрасочную массу, распылением. Широко используется также окрашивание в электрическом поле.

Достоинство защиты лакокрасочными покрытиями заключается в доступности материалов, простоте нанесения, возможности по-

лучения покрытий любого цвета и оттенка, поврежденные участки покрытия легко можно восстановить.

К недостаткам лакокрасочных покрытий относятся малая термостойкость, невысокая механическая прочность, малая стойкость в водной среде.

В качестве защитных покрытий хорошо зарекомендовали себя покрытия различными полимерными материалами, например, винилпласт, полиэтилен, полистирол, эпоксидные смолы, политетрафторэтилен (тефлон), полиметилметакрилат (органическое стекло) и др.

Достоинствами покрытий являются высокая устойчивость к действию атмосферы и химическим средам, хорошие электроизоляционные свойства и внешний вид.

Нанесение защитных резиновых покрытий называют гуммированием. Резина имеет высокую эластичность, способность гасить колебания, сопротивление истиранию. Резиновые покрытия химически стойки во многих агрессивных средах и имеют высокие диэлектрические свойства. Основой резины является каучук, в который добавляется при нагреве порошкообразная сера (процесс вулканизации). При добавлении серы в количестве 3-4% получается мягкая резина, а при высоком содержании серы (более 15%) получается твердая резина – эбонит. Мягкая резина более эластична, лучше переносит колебания температуры, имеет более высокую стойкость к истиранию. Однако эбонит превосходит мягкую резину по химической стойкости.

Гуммирование дороже других видов защитных покрытий на стали. Однако этот способ защиты широко распространен. Гуммированию подвергают электролизные и травильные ванны, емкости для транспортировки и хранения жидкостей, трубы, насосы, вентиляторы, мешалки и т.п.

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. На какие группы металлы делятся по своей химической активности? В чем заключаются особенности этих групп?
2. Что называется коррозией металлов и какие виды коррозии Вы знаете?
3. Какие существуют виды классификаций коррозионных процессов?
4. Что называется химической коррозией? На какие виды она подразделяется?
5. Какие основные факторы оказывают влияние на газовую коррозию?
6. Что называется электрохимической коррозией? Какова причина возникновения электрохимической коррозии?
7. Что называется деполяризатором катодного процесса электрохимической коррозии? В каких условиях она протекает наиболее интенсивно?
8. Назовите основные факторы, влияющие на электрохимическую коррозию.
9. Перечислите методы защиты металлов от коррозии.
10. Каков механизм электрохимической защиты металлов от коррозии?
11. Что называется протекторной защитой? Какие металлы можно использовать в качестве протекторов по отношению к стальным конструкциям?
12. В чем состоит принципиальное различие между анодными и катодными покрытиями?
13. Назовите основные виды неметаллических покрытий.
14. Дайте характеристику достоинств и недостатков лакокрасочных покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов [Текст] / Н.П. Жук.– М.: Металлургия, 1976.
2. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы [Текст] / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986.
3. Жуков, А.П. Основы металловедения и теории коррозии [Текст] / А.П. Жуков, А.И. Малахов.– М.: Высшая школа, 1991.
4. Юхневич, Р. Техника борьбы с коррозией [Текст]:[пер. с польск.] / Р. Юхневич, Е. Валашковский, А. Видуховский, Г. Станкевич; под ред. А.М. Сухотина.– Л.: Химия, 1978.