

621
Н 624



СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ

Е. И. НИКИТИНА, И. А. ПАУЛИ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Методические указания к лабораторно-практическим
занятиям и самостоятельной работе по химии

НОВОСИБИРСК 2007

УДК 620.193
Н624

Никитина Е.И., Паули И.А. **Коррозия и защита металлов**: Метод. указ. к лабораторно-практическим занятиям и самостоятельной работе по химии. – Новосибирск: Изд-во СГУПСа, 2007. – 44 с.

В методических указаниях рассматриваются вопросы, связанные с коррозионными процессами: классификация, кинетика различных видов коррозии, методы предупреждения и защиты от коррозии и др. Для закрепления изучаемого материала и приобретения практических навыков предлагаются контрольные вопросы, задания и лабораторная работа.

Указания соответствуют программе курса «Химия» для высших учебных заведений и предназначены для студентов инженерно-технических специальностей дневного и заочного отделений.

Рассмотрены и рекомендованы к печати на заседании кафедры «Химия».

Ответственный редактор
д-р хим. наук, проф. С.А.Кутюлин

Рецензенты:

канд. хим. наук, доц. Н.Е. Ким (кафедра «Общая и биорганическая химия» НГМУ)

д-р пед. наук, проф. кафедры «Физика» СГУПСа
В.Ф. Глушков

© Никитина Е.И., Паули И.А., 2007

© Сибирский государственный университет
путей сообщения, 2007

ВВЕДЕНИЕ

Проблема коррозии металлов во всем мире привлекает большое внимание ученых и производителей. Потери от коррозионных разрушений по своим объемам сравнимы с затратами по созданию новых крупных отраслей производства.

В результате коррозионных процессов безвозвратные потери металлов от коррозии составляют до 15 % от ежегодного их выпуска. Однако если использовать все известные доступные методы защиты, то, по имеющимся экспертным оценкам, коррозионные потери можно сократить на 15–20 %. Поэтому защита металлов от коррозии является одной из важнейших задач всей производственной деятельности предприятий и в целом отрасли.

Железнодорожный транспорт имеет свои специфические особенности, которые способствуют ускорению коррозионного износа транспортных сооружений, оборудования и подвижного состава. Прежде всего, железнодорожный транспорт работает в сложных природных условиях, подвергаясь постоянному воздействию атмосферной среды. Кроме того, он работает в условиях переменных нагрузок и вибраций разной интенсивности.

На электрифицированных железных дорогах, выполняющих более 60% общего объема железнодорожных перевозок, в результате электрокоррозии (утечки блуждающих токов) наблюдается интенсивное разрушение металлических и железобетонных конструкций (трубопроводов, опор, кабелей, мостов, рельсов и других объектов). Повышенные коррозионные процессы происходят также на других объектах железнодорожного транспорта: локомотивных и вагонных депо, ремонтных заводах, промывочных станциях, гальванических цехах и многих других предприятиях, использующих агрессивные соединения (щелочи, кислоты, хлориды, сульфаты, ПАВ и др.).

1. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И ПРИЧИНЫ ЕЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ

Коррозия (от латинского *corrodere* – разъедание, разрушение) – это самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой, происходящий на поверхности раздела фаз. Продукты коррозии – оксиды, гидроксиды, соли. В основе коррозионных процессов лежат окислительно-восстановительные реакции.

Основной причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов и сплавов в окружающей среде. Подавляющее большинство элементов-металлов в земной коре находится в виде оксидов, сульфидов и других соединений. При получении металлов металлургическим способом их переводят из такого стабильного состояния в элементарную форму, которая в большинстве случаев нестабильна. При контакте металла с внешней окислительной средой он стремится перейти в стабильные соединения, подобные тем, которые находятся в рудах. Примером может служить коррозия стали. В результате коррозии элементарное железо превращается в окисленное двух- и трехвалентное, которое соответствует таким минералам, как магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и гематит (Fe_2O_3).

Термодинамическая неустойчивость металлов количественно определяется знаком и величиной изобарно-изотермического потенциала G (энергия Гиббса). Самопроизвольно протекающие коррозионные процессы сопровождаются уменьшением энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$.

Металлы, стоящие в ряду напряжения до водорода, имеют по сравнению с водородом более отрицательный потенциал, их окисленное состояние термодинамически более устойчиво, чем восстановленное. В этом случае изменение энергии процесса окисления отрицательно, и процесс термодинамически возможен. Для металлов, расположенных после водорода, восстановленное состояние термодинамически более устойчиво, т.е. для них изменение энергии изобарного процесса восстановления соответствует $\Delta G > 0$. К этой группе металлов относятся коррозионно-стойкие золото, платина, серебро и другие благородные металлы.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Коррозионные процессы представляют собой систему взаимосвязанных электрохимических и химических реакций и классифицируются **по механизму реакций** взаимодействия металла со средой, **по виду распространения** коррозионных разрушений на поверхности и в объеме металла, а также **по характеру механических воздействий**, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

По механизму реакций взаимодействия металла со средой различают коррозию **химическую** и **электрохимическую**. Коррозию, протекающую под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов, относят к **микробиологической**.

По виду распространения коррозионных разрушений на поверхности и в объеме металла они подразделяются на **общую** или **сплошную** коррозию и **местную** (рис. 1).

Если коррозией охвачена вся поверхность металла, то такой вид разрушения называется **общей** или **сплошной** коррозией. Сплошная коррозия подразделяется на **равномерную** и **неравномерную** в зависимости от глубины коррозионного разрушения металлической поверхности (рис. 1, а, б). Сплошная коррозия наименее опасна, так как металл, из которого изго-

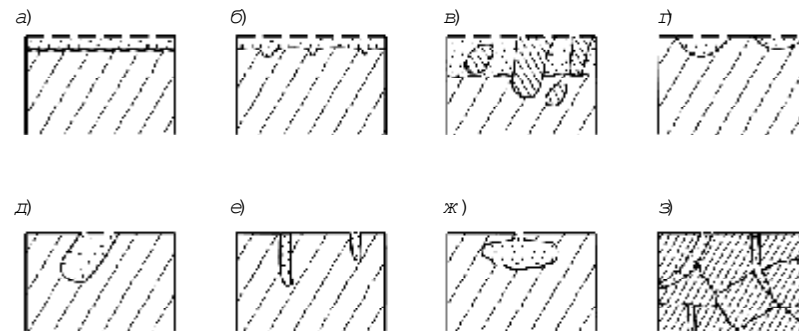


Рис. 1. Классификация коррозионных процессов по виду распространения коррозионных разрушений:
а – сплошная равномерная; б – сплошная неравномерная;
в – избирательная; г – пятнами; д – язвами; е – точками;
ж – подповерхностная; з – межкристаллическая

товлен аппарат или отдельный его узел, теряет свои прочностные свойства незначительно (до 5 %). Примером равномерной коррозии может служить разрушение нижней части рельсового пути и железных труб на открытом воздухе.

Особым видом является *избирательная коррозия*, когда происходит разрушение одного из компонентов сплава, содержащего различные металлы (рис. 1, в). Она происходит, например, при соприкосновении стали с кислотами. Этому виду коррозии особенно подвержен чугун.

При **местной** коррозии разрушаются отдельные участки поверхности металла. Местная коррозия проявляется в виде пятен, язв и точек (рис. 1, г, д, е). Коррозия в виде пятен представляет собой разрушение отдельных участков поверхности металла на сравнительно небольшую глубину (коррозия латуни в морской воде). Коррозия в виде язв имеет большую глубину проникновения в слой металла по сравнению с тем, когда происходит образование пятен (коррозия стали в грунте). Точечная коррозия (питтинг) связана с разрушением металла в виде точечных поражений, перерастающих в сквозные отверстия (коррозия хромоникелевой стали в морской воде). Коррозия в виде язв и точек очень опасна для конструкций, в которых важно поддерживать условия герметичности и непроницаемости (железнодорожные цистерны для перевозки химических продуктов).

К местной коррозии относится *подповерхностная* и *межкристаллическая* коррозия.

Подповерхностная коррозия возникает, как правило, в тех случаях, когда защитные покрытия (пленки, лаки) разрушены на отдельных участках. Поэтому металл разрушается под поверхностью и продукты коррозии образуются внутри металла (рис. 1, ж).

Межкристаллическая коррозия происходит в металле по границам кристаллов с потерей его механической прочности (рис. 1, з). При этом внешний вид металла не меняется. Однако он легко разрушается под механическим воздействием. Это связано с тем, что образование рыхлых продуктов коррозии происходит между зернами металла и сплава.

По характеру механических воздействий, которым металл подвергается одновременно с действием коррозионной среды, различают **коррозионное растрескивание**, **явления Фреттинга** и **кавитационную коррозию**.

Коррозионное растрескивание происходит при совместном действии механических повреждений и агрессивной среды, приводящих к разрушению металлов, например, опор железно-дорожных мостов.

Явления Фреттинга – коррозия металла, возникающая при совместном действии коррозионной среды и трения, а также при перемещении двух поверхностей относительно друг друга. Такой вид коррозии встречается в подшипниках буксового узла, а также при дальних перевозках металлических листов, сложенных штабелями и рулонами.

Кавитационная коррозия выражается в разрушении поверхности металла или сплава при одновременном коррозионном и механическом воздействии агрессивной среды (например, коррозия лопастей турбин).

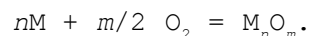
3. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов и сплавов под действием окружающей среды без возникновения электрического тока. Химическая коррозия металлов протекает в средах, не проводящих электрический ток. Сущность процесса химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла к окислителю.

По условиям протекания коррозионного процесса различают *газовую коррозию* и *коррозию в жидкостях*. Газовая химическая коррозия протекает в среде окислительного газа (например, кислорода, галогенов) при повышенной температуре и в отсутствие воды. *Коррозия в жидкостях* имеет место в растворах незлектролитов (например, в спирте, бензоле, бензине, керосине); при этом коррозионный процесс ускоряется под действием примесей, к которым относятся серосодержащие соединения. Продуктами химической коррозии чаще всего

являются оксиды и сульфиды металлов (например, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃, CuS, Ag₂S).

Газовая химическая коррозия имеет место при горячей обработке металлов и сплавов (коррозия в атмосфере кислорода), в результате которой на поверхности металла идет окисление с образованием оксидов. Уравнение реакции окисления металла кислородом можно записать в общем виде:



В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция, как и другие реакции коррозии, может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы, т.е. при $\Delta G < 0$. Так как, по определению, энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, то энергия Гиббса окисления металла равна энергии Гиббса образования соответствующего оксида. Энергию Гиббса реакции окисления рассчитывают по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{mRT}{2} \ln \bar{p}_{O_2},$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса реакции; \bar{p}_{O_2} – относительное парциальное давление кислорода ($p/100$).

Для подавляющего большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления ниже нуля, что говорит о возможности протекания этой реакции при атмосферном давлении кислорода. Условие $\Delta G > 0$, при котором коррозия невозможна, проявляется при очень низких давлениях кислорода, не реализуемых на практике. Однако энергия Гиббса реакции меняется при изменении температуры, соответственно меняется и давление кислорода, при котором $\Delta G > 0$ (рис. 2).

Таким образом, большинство металлов в атмосфере кислорода могут подвергаться химической коррозии.

Скорость химической коррозии зависит от многих факторов и, в первую очередь, от характера продуктов коррозии. В процессе окисления на поверхности металла образуется твердая пленка оксидов. Для продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или кислород (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку. Скорость окисления опре-

деляется сплошностью и защитными свойствами поверхностной пленки.

Пористая, плохо пристающая к металлу пленка не обеспечивает защиты от коррозии. В этом случае скорость роста пленки во времени остается постоянной (рис. 3), а толщина пленки пропорциональна времени окисления:

$$\delta = k_1 t,$$

где δ — толщина пленки; k_1 — постоянная; t — время окисления.

Линейный закон роста пленки во времени наблюдается для щелочных и щелочноземельных металлов. При повышении температуры реакция окисления таких металлов резко ускоряется. Линейное увеличение толщины пленки во времени наблюдается также при высоких температурах для ванадия, вольфрама и молибдена, образующих летучие оксиды.

Для металлов, у которых в результате химической коррозии получают сплошные пленки, процесс коррозии будет тормозиться, и по мере

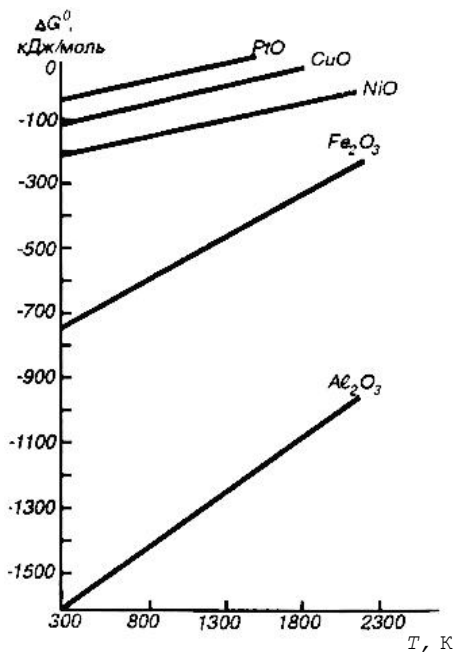


Рис. 2. Энергия Гиббса образования некоторых оксидов металлов при $\bar{p}_{O_2} = 1$

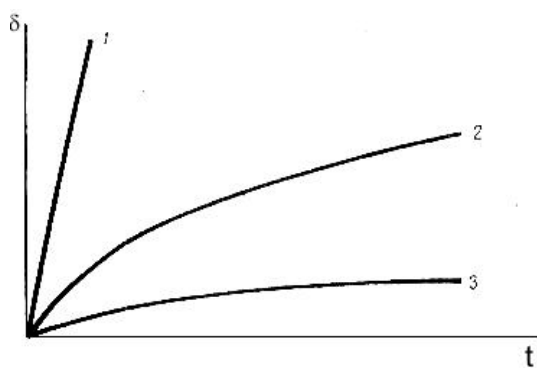


Рис. 3. Рост толщины пленки во времени по линейному (1), параболическому (2) и логарифмическому (3) законам

утолщения пленки дальнейший рост ее будет все время замедляться. Для таких металлов (Fe, Co, Ni) наиболее характерна параболическая зависимость для кинетики окисления (см. рис. 3), которая в простейшем случае (исключая начальный период роста пленки) определяется выражением:

$$\delta^2 = k_2 D c_{O_2} t,$$

где k_2 – константа; D – коэффициент диффузии; c_{O_2} – концентрация кислорода в газе.

Для ряда металлов (Zn, Al, Cr) установлена логарифмическая зависимость роста пленки во времени (см. рис. 3):

$$\delta = k_3 \ln t.$$

Пленки у таких металлов обладают высокими защитными свойствами.

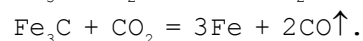
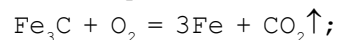
Скорость коррозии возрастает с увеличением температуры из-за повышения коэффициента диффузии и изменения защитных свойств пленки. Быстрое разрушение защитной пленки часто вызывают резкие температурные перепады. Это связано, прежде всего, с различными коэффициентами линейного расширения металла и пленки.

Помимо кислорода ряд других газов может обладать сильными агрессивными свойствами по отношению к металлам при повышенных температурах. Наиболее активными газами являются фтор, диоксид серы, хлор, сероводород. Так, например, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома устойчивы в атмосфере, содержащей в качестве основного агрессивного агента кислород, но становятся совершенно неустойчивыми, если в атмосфере присутствует хлор.

Таким образом, скорость химической коррозии определяется, прежде всего, свойствами возникающей при коррозии пленки на поверхности металла, характер которой определяется природой металла и окислителя, а также температурой.

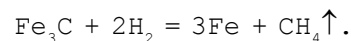
При термической обработке сплавов большое значение имеет также разница в скорости окисления компонентов, которая может привести к изменению состава сплава, что ухудшает его механическую прочность. Например, в результате химической коррозии уменьшается содержание углерода в стали. Сталь – это сплав железа с углеродом. Содержание углерода в стали

определяет ее физические свойства, в зависимости от марки стали оно может изменяться от 0,2 до 2,14 %. Углерод в стали находится в виде зерен или образует с железом химическое соединение – карбид железа Fe_3C . При нагревании стали на открытом воздухе углерод карбида железа под воздействием кислорода и двуокиси углерода окисляется быстрее, чем железо:



В результате содержание углерода на поверхности стали уменьшается, сталь превращается в мягкое железо.

Газовая химическая коррозия стали наблюдается и при высоких температурах в атмосфере водорода. Водород взаимодействует с углеродом, превращая его в углеводороды (обычно в метан), что также приводит к уменьшению содержания углерода и ухудшению свойств стали:



Примером **химической коррозии в жидкостях** является разрушение железных деталей двигателя внутреннего сгорания. Присутствующая в автомобильном бензине в качестве примесей сера взаимодействует с поверхностью железной детали с образованием химического соединения сульфида железа: $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$. Сульфид железа представляет собой хрупкое вещество, которое легко отслаивается, освобождая свежую поверхность для дальнейшего взаимодействия с серой. В результате деталь постепенно разрушается.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Электрохимической коррозией называется разрушение металлов и сплавов в электролитах с возникновением внутри системы электрического тока.

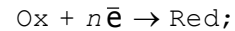
Основным отличием электрохимической коррозии от химической является наличие влаги на поверхности металла, что приводит к контакту двух различных металлов через электролит. При этом возникают гальванопары, в результате чего появляется электрический ток. В этом случае процесс коррозии обусловлен не прямым взаимодействием металла с окислителем (одностадийной химической реакцией), а работой гальва-

нопары, т.е. электрохимической реакцией. По этой причине электрохимическая коррозия более агрессивна по отношению к металлам, чем химическая.

Коррозия металла в растворах электролитов является суммой нескольких одновременно протекающих процессов:

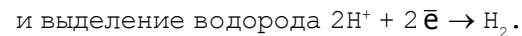
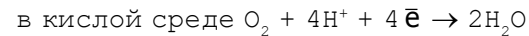
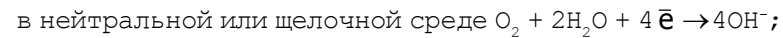
– анодного окисления металла: $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ (при этом ионы металла переходят в раствор);

– катодного восстановления окислителя (Ох):



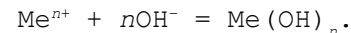
– движение электронов в металле и ионов в электролите.

Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода O_2 атмосферы, ионы H^+ в водных растворах электролитов, а также ионы Fe^{3+} , NO_3^- и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается ионизация (восстановление) кислорода:



Коррозия с выделением водорода называется *коррозией с водородной деполяризацией*. Коррозия с поглощением кислорода называется *коррозией с кислородной деполяризацией*.

Электролитом может являться вода разного происхождения: морская, почвенная, атмосферная, содержащая O_2 , CO_2 , SO_2 , и другие примеси. Кроме электрохимических реакций при коррозии обычно протекают вторичные химические процессы. Например, взаимодействие образовавшихся ионов металла с гидроксид-ионами, концентрация которых повышается в результате катодных реакций в нейтральной и щелочной средах:



Таким образом, процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах (ГЭ).

Напомним, что гальваническими элементами называют устройства, которые применяют для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию. Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции.

Окислитель и восстановитель входят непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. Окислительные и восстановительные полуреакции пространственно разделены, а электроны переходят от восстановителя к окислителю не непосредственно, а по внешней цепи.

Основным отличием электрохимической коррозии от процессов в ГЭ является отсутствие внешней цепи – электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла.

Рассмотрим условия, при которых возможна коррозия с кислородной и водородной деполяризацией. Коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса реакции отрицательна ($\Delta G < 0$). В свою очередь энергия Гиббса реакции непосредственно связана с ЭДС образующегося при коррозии элемента ($\text{ЭДС} = -(\Delta G/nF)$). Если ЭДС имеет положительное значение, то коррозия возможна. Поскольку ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя ($\text{ЭДС} = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$), то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла:

$$E_{\text{иэ}} > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$$

В водных растворах окислителями являются ионы водорода или растворенный кислород. В этом случае на катодных участках протекает восстановление либо ионов водорода $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$, либо растворенного кислорода $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$. Равновесные потенциалы водородного и кислородного электродов в зависимости от pH среды определяются уравнением Нернста:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}} = -0,059\text{pH},$$

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059\text{pH}.$$

Для характеристики термодинамической устойчивости электрохимических систем в водных растворах используют диаграмму электрохимической устойчивости воды в координатах: электродный потенциал – pH.

На диаграмме (рис. 4) приведены линии потенциалов водородного и кислородного электродов и отмечены значения стандартных потенциалов некоторых металлов. Металлы, по-

тенциалы которых расположены ниже линии 1, могут корродировать под действием ионов H^+ , поскольку $E_{Me} < E_{2H^+/H_2}$, и растворенного кислорода, так как $E_{Me} < E_{O_2/OH^-}$. Если потенциал металла находится между линиями 1 и 2, то окислителем, вызывающим коррозию металла, будет только растворенный кислород $E_{Me} < E_{O_2/OH^-}$. Коррозию благородных металлов, равновесный потенциал которых находится выше линии 2, могут вызывать только сильные окислители с потенциалом более положительным, чем у кислородного электрода.

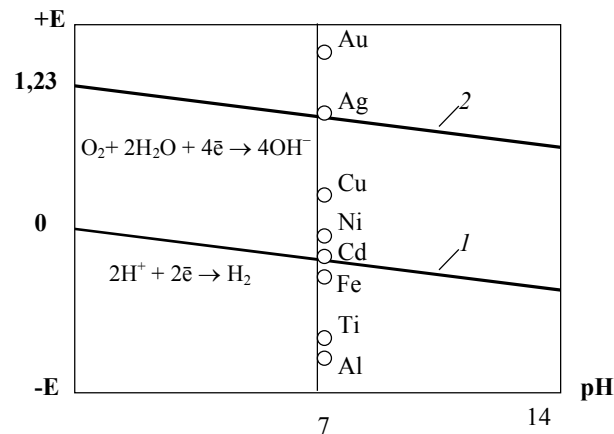


Рис. 4. Диаграмма электрохимической устойчивости воды при 25 °С: 1 – линия потенциала водородного электрода; 2 – линия потенциала кислородного электрода

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

Электрохимическая коррозия возникает вследствие образования электрохимических пар, когда на границе металл-металл появляется электролит. Поверхность металлов и сплавов является энергетически неоднородной из-за наличия внутренних напряжений в металле (физическая неоднородность), а также вследствие разного химического и фазового состава и наличия

примесей в металле (химическая неоднородность). Поэтому на его поверхности имеются анодные и катодные микроучастки. Они, по существу, представляют собой множество коррозионных микроэлементов, в результате работы которых протекает коррозия основного металла.

Физическая неоднородность возникает в результате механической обработки металла (прессование, сверление, резание, механическая деформация и т.п.). Механическая обработка вызывает в металле внутренние напряжения, так как меняет порядок расположения атомов в некоторых кристаллических зернах. Металл в состоянии механического напряжения корродирует интенсивнее, чем в нормальном состоянии. При этом разрушение металла идет именно на деформированных участках (изгибах, отверстиях и т.п.), играющих роль анода.

Практически любой металл содержит случайные примеси других металлов, т.е. имеет химическую неоднородность. Поэтому в среде электролита система из основного металла и металла-примеси образует большое число микрогальванических элементов, в которых электродами являются основной металл и его примесь, а в качестве электролита – влага и примеси газов (CO_2 , H_2S , SO_2) в воздухе, образующие растворы соответствующих кислот. Работу таких элементов можно объяснить на основе величин стандартных электродных потенциалов.

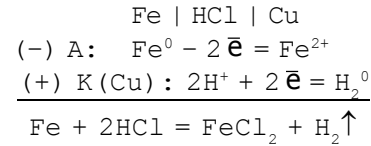
Каждый металл, стоящий в ряду напряжений левее другого, обладает более отрицательным потенциалом. Если два металла соединить проводником и поместить в раствор электролита, то более активный металл будет корродировать, в то время как менее активный коррозии не подвергается.

Поместим, например, железную пластину с включениями меди в разбавленный раствор соляной кислоты (рис. 5). Полученная система представляет собой гальванический элемент, во внутренней цепи которого железо является анодом

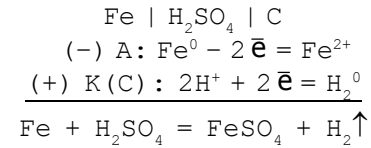
($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), а медь – катодом ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$).

Атомы железа, отдавая по два электрона, переходят в раствор в виде ионов Fe^{2+} , где с хлорид-ионами среды образуют растворимую соль хлорид железа (II). В то же время медь играет роль

водородного электрода (катода), на котором разряжаются ионы водорода. Схему данного гальванического элемента и уравнения происходящих процессов можно записать следующим образом:



Аналогично можно представить схему коррозии стали в агрессивной среде (например, в растворе серной кислоты). В этом случае роль анода также играет железо, а роль водородного электрода (катода) выполняет углерод, входящий в состав стали (рис. 6):



Если к катоду нет доступа кислорода, то постепенно наступает его *поляризация* (замедление скорости коррозии во времени). Этот процесс связан с изменением величины электродного потенциала катода за счет протекания коррозионного тока, возникающего при работе гальванических пар. Образующийся в обоих случаях водород частично удерживается поверхностью

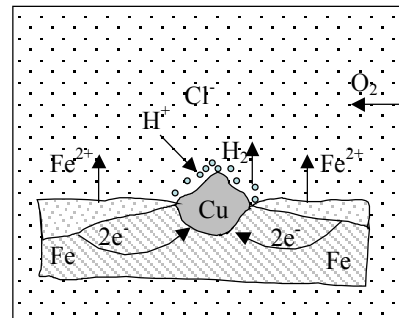


Рис. 5. Схема коррозии железной пластины с включениями меди в среде электролита

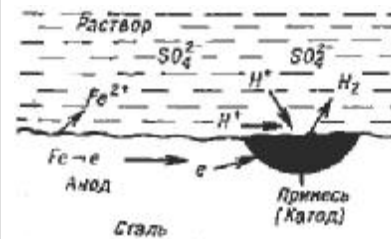


Рис. 6 Схема коррозии стали в растворе H₂SO₄

катода, частично удаляется в виде пузырьков. С течением времени количество газообразного водорода на поверхности катода увеличивается, что препятствует доступу ионов H^+ из раствора к катоду. В результате потенциал катода смещается в отрицательную сторону и, в конце концов, сравнивается с потенциалом анода, что вызывает прекращение тока и коррозии. В случае свободного доступа кислорода воздуха к катоду происходит его *деполяризация* (явление, которое ускоряет процесс коррозии за счет уменьшения поляризации): $4H + O_2 = 2H_2O$, и электрохимический процесс продолжается.

Таким образом, случайные примеси могут катализировать катодные процессы и усиливать коррозию металла. В отсутствие примесей растворение металла в агрессивной среде протекает медленнее. Например, цинк высокой степени чистоты растворяется в растворе серной кислоты значительно медленнее, чем технический цинк, содержащий примеси, которые катализируют реакцию выделения водорода.

В зависимости от характера среды, в которой протекает коррозионный процесс, различают несколько видов электрохимической коррозии.

4.1. Атмосферная коррозия

Одним из распространенных видов электрохимической коррозии является *атмосферная коррозия*, от которой страдает транспорт, железные дороги, каркасы зданий и т. д. На скорость атмосферной коррозии влияет влажность и газовый состав атмосферы, продолжительность воздействия, состав металла и состояние его поверхности. Влажность, температура и степень загрязнения атмосферы влияют на качество и состав образующихся на поверхности металла пленок. Наиболее агрессивны среды, сильно загрязненные промышленными газами SO_2 , CO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl , частицами солей и угольной пылью. В промышленных районах атмосферную коррозию могут интенсифицировать так называемые «кислотные дожди», основными агрессивными компонентами которых являются HNO_3 и H_2SO_4 . Выделяющийся в атмосферу SO_2 растворяется в каплях воды с образованием сернистой кислоты, которая подвергается фотохимическому окислению с образованием

серно-кислого тумана. Кислотные дожди легко вызывают коррозию сплавов алюминия, железа и цинка. В этом случае на катодных участках будет восстанавливаться водород.

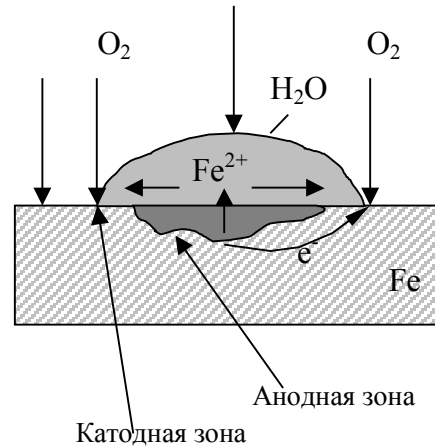
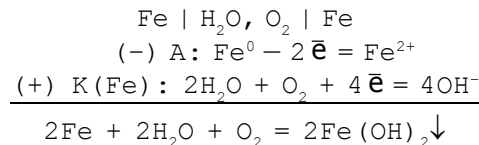
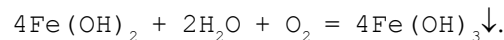


Рис. 7. Атмосферная коррозия железа

находящийся под каплей воды и потому хуже снабжаемый кислородом, играет роль анода. Металл на этом участке окисляется (рис. 7). На границе капли создается катодная зона, где идет процесс восстановления кислорода воздуха, поскольку концентрация ионов водорода в воде очень мала: $[H^+] = 10^{-7}$ г-ион/л. Схема гальванического элемента и уравнения процессов:



Образующийся в результате окислительно-восстановительного процесса гидроксид железа (II) во влажном воздухе постепенно окисляется:



Коррозия (ржавление) железа во влажном воздухе протекает весьма интенсивно. При относительной влажности до 65 % скорость коррозии сравнительно невелика, а при влажности выше 65 % она резко возрастает. Первоначально оранжево-

Во влажной атмосфере при обычной температуре очень интенсивно корродирует (ржавеет) железо. Причиной разрушения железа наряду с химической и физической неоднородностью металла является дифференциальная аэрация – неодинаковый доступ воздуха к различным участкам поверхности. На поверхности металла возникает гальванический элемент, в котором участок, находящийся под каплей воды и потому хуже снабжаемый кислородом, играет роль анода. Металл на этом участке окисляется (рис. 7). На границе капли создается катодная зона, где идет процесс восстановления кислорода воздуха, поскольку концентрация ионов водорода в воде очень мала: $[H^+] = 10^{-7}$ г-ион/л. Схема гальванического элемента и уравнения процессов:

желтая ржавчина имеет структуру геля. Затем постепенно происходит образование кристаллического оксид-гидроксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$. Кристаллизация начинается внутри слоя ржавчины, при этом внешняя оболочка геля, который в сухом состоянии очень хрупок, разрушается. Конечными продуктами ржавления являются α - и γ -модификации $\text{FeO}(\text{OH})$ и Fe_3O_4 .

4.2. Контактная коррозия

Контактная биметаллическая коррозия также является разновидностью электрохимической коррозии, вызванной контактом металлов, имеющих разные электродные потенциалы, в электролите. При этом коррозия металла с более отрицательным потенциалом обычно усиливается, а разрушение металла с более положительным потенциалом замедляется или полностью прекращается.

Для работы коррозионного элемента необходимо, чтобы область контакта между материалами была покрыта раствором электролита (рис. 8). Контактная коррозия происходит в морской воде, имеющей большую электропроводность, или при загрязнении поверхности металла дорожной солью.

Если в контактной коррозии принимает участие один металл, то он разрушается под действием концентрационного элемента дифференциальной аэрации. Это происходит при частичном погружении металлической конструкции в морскую воду или в почву. В этом случае анодная и катодная зоны образуются за счет неравномерного воздействия на металл

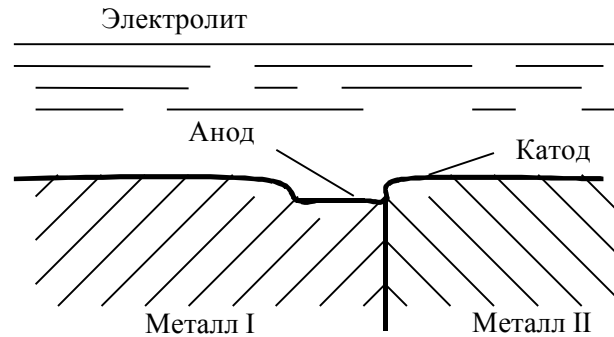


Рис. 8. Коррозионный элемент при контактной коррозии

кислорода воздуха, как это происходит при атмосферной коррозии (см. выше). Участки, не соприкасающиеся с кислородом, становятся анодами, а соприкасающиеся – катодами.

Проявление такого вида коррозии – язвенное разрушение металла, происходящее под лакокрасочными покрытиями или под грязью. Такая коррозия может протекать и в атмосферных условиях – в местах непосредственного контакта разнородных металлов. Этот вид коррозии возникает также, когда металл имеет на поверхности пористое металлическое покрытие, отличающееся по своему потенциалу от другого металла.

При конструировании учитывают возможность контактов различных металлов.

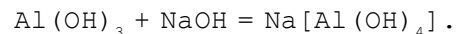
4.3. Почвенная коррозия

Особенно опасным является разрушение металлических конструкций в почвах и грунтах (почвенная, или подземная коррозия). Ей подвержены трубопроводы (водные, газовые, нефтяные и др.), резервуары, сваи, опоры электроконтактной сети и т.д. Интенсивность почвенной коррозии зависит от влажности и пористости почвы, величины pH, состава самой почвы, ее электропроводности и т.д. Подземная коррозия протекает по механизму электрохимической коррозии. Почвенная влага играет роль электролита. Процесс коррозии описывается теми же уравнениями, как и в случае атмосферной коррозии (см. выше).

Когда анод и катод расположены близко друг к другу и pH почвенной влаги меньше 5, коррозионные продукты могут образовывать покрытие, в какой-то степени защищающее поверхность металла. Поэтому коррозия будет распределяться равномерно, и ее скорость будет уменьшаться во времени. Если же анод и катод находятся друг от друга на расстоянии до 2 км (трубопровод или кабель), образующиеся на аноде ионы металла мигрируют с током к катоду, а образующиеся на катоде ионы OH^- – к аноду. В этом случае продукты коррозии осаждаются между катодом и анодом и не образуют защитной пленки. В результате на аноде протекает питтингообразование, которое заканчивается появлением сквозных отверстий, приводящих к авариям нефтяных цистерн и трубопроводов.

Максимальная скорость коррозии наблюдается при влажности почвы выше 15–25 %. При дальнейшем увеличении влажности происходит насыщение грунта водой, образуется сплошной слой, затрудняющий доступ кислорода к металлу, и скорость коррозии понижается.

Концентрация ионов водорода также существенно влияет на коррозионные разрушения. Коррозия особенно велика в торфяных и болотистых грунтах ($\text{pH} \approx 3$). Интенсивность коррозии многих металлов неодинакова при различных значениях pH среды. Для благородных металлов (Ag, Au, Pt) характерна высокая коррозионная стойкость независимо от pH среды. Такие металлы, как Fe, Mg, Cu, Mn, являются малостойкими в кислых средах, скорость их разрушения при низких значениях pH велика. В этом случае легко выделяется водород, а продукты коррозии растворимы. Повышение концентрации гидроксид-ионов замедляет коррозию этих металлов, в результате коррозии образуются нерастворимые защитные гидроксидные пленки. Для амфотерных металлов (Zn, Sn, Al, Pb), устойчивых в нейтральных средах, коррозия ускоряется не только в кислой, но и в щелочной среде, так как гидроксиды таких металлов в щелочной среде образуют растворимые соединения, например:



К металлам, устойчивым в кислотах, но нестойким в щелочах, относятся Mo, Ta, W. Напротив, Ni и Cd устойчивы в щелочных средах, но неустойчивы в кислых.

Электрохимическая коррозия возникает и в тех случаях, когда почва неплотно прилегает к металлу. В этом случае появляется эффект дифференциальной аэрации, в результате чего область металла, отделенная прослойкой воздуха, становится катодом, а область с плотно прилегающей почвой – анодом. Электролитом служит почвенная вода, содержащая примеси различных ионов.

4.4. Коррозия под действием блуждающих токов

Большой вред народному хозяйству наносит коррозия, вызванная действием блуждающих токов. Блуждающими токами называют электрические токи, протекающие в земле

при использовании ее в качестве токопроводящей среды. Попадая в металлические конструкции, расположенные в грунте, они вызывают коррозию. Источником возникновения блуждающих токов в почве могут служить различные установки, работающие на постоянном токе, например, электрифицированные железные дороги, трамваи, метрополитен, шахтный электротранспорт, сварочные агрегаты, любые провода, проложенные в почве. Чаще всего источником блуждающих токов являются электрические железные дороги и трамвайные линии.

Питание электровозов осуществляется от тяговых подстанций, которые обеспечивают ток в цепи: контактный провод – электровоз – рельс. Электровозы и моторные вагоны через колеса соединяются электрически с рельсами. Рельсы не полностью изолированы от земли, и поэтому часть тока из рельсов ответвляется в землю. Растекаясь в земле и встречая на своем пути металлические сооружения, удельное сопротивление которых значительно ниже удельного сопротивления земли, ток переходит в них. Поскольку контактный провод подсоединен к положительному полюсу тяговой подстанции, а рельс – к отрицательному, то в месте выхода тока из рельса образуется анодная зона, где коррозия разрушает подошву рельса и крепежные костыли. При этом чем меньше переходное сопротивление рельс – земля, тем большая часть тока возвращается к тяговой подстанции через землю и тем интенсивнее анодная зона на рельсе. В месте, где блуждающие токи входят, например, в трубопровод, образуется катодная зона, а в месте выхода его – анодная, в которой происходит разрушение металла трубопровода.

Схема возникновения коррозии на стальном трубопроводе, проложенном вдоль железной дороги, показана на рис. 9. От положительного полюса источника тока по воздушному проводу ток направляется к месту использования, а возвращается к отрицательному полюсу, соединенному с почвой. При этом происходит потеря части тока и распространение его в почве. В свою очередь, при прохождении блуждающих токов по трубе, на выходе из нее происходит анодная реакция стали $Fe^0 - 2\bar{e} = Fe^{2+}$. В результате в трубе очень скоро возникают сквозные отверстия. Этот вид коррозии очень опасен, так как

блуждающие токи нередко распространяются на несколько десятков километров и вызывают сильные повреждения металлических конструкций. Кроме того, коррозионные процессы, вызываемые блуждающими токами, накладываются на процессы, происходящие при подземной коррозии. Совпадение анодных зон коррозионных пар и блуждающих токов ведут к еще большему усилению коррозии.

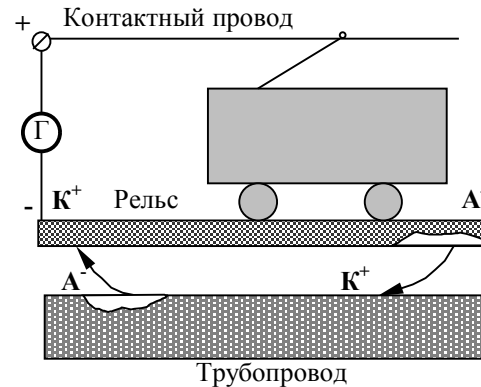


Рис. 9. Коррозия, вызванная действием блуждающих токов

4.5. Микробиологическая коррозия

Коррозионное разрушение металлов при воздействии микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности называется *микробиологическим*. Микроорганизмы могут вырабатывать серную, муравьиную, уксусную и другие карбоновые кислоты и деполаризовать катодные участки коррозионных микрогальванических элементов. Микробиологическая коррозия протекает совместно с атмосферной или подземной в водных средах, или жидкостях – неэлектролитах. Биоповреждениям подвергаются металлические поверхности, пластмассы, смазки, причем биостойкость материалов снижается в процессе старения.

Основными причинами микробиологической коррозии являются: выделение коррозионно-агрессивных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов и изменение pH среды; создание условий для появления пар дифференциальной аэрации и возникновение концентрационных ячеек на поверхности металла; непосредственное участие микроорганизмов в процессе коррозии; разрушение защитных покрытий на металле.

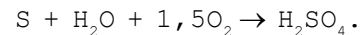
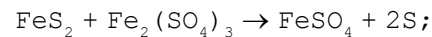
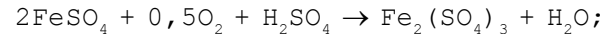
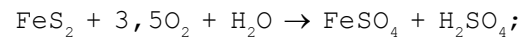
Процесс микробиологической коррозии протекает в несколько стадий. Сначала происходит транспортировка микроорганизмов из воздушной и водной сред или из почвы на

поверхность металлоконструкций или перенос микроорганизмов при технологическом загрязнении поверхностей. Затем микроорганизмы и загрязнения адсорбируются на поверхность металла. Следующей стадией является образование и рост колоний микроорганизмов до визуально наблюдаемых размеров. Эта стадия сопровождается появлением коррозионно-активных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, которые воздействуют на материал конструкции (кислотное, щелочное, окислительное и ферментативное воздействие).

Различают *аэробные* и *анаэробные микроорганизмы*, механизм действия которых на металлы различен.

Аэробные микроорганизмы могут жить только при наличии свободного кислорода. Возбудителями аэробной коррозии металлов являются *тионовые бактерии* и *железобактерии*.

Тионовые бактерии окисляют различные соединения серы. Например, в процессе бактериального окисления пирита протекают химические реакции, в результате которых значительно уменьшается pH среды за счет образования серной кислоты:



Примером коррозионной деятельности тионовых бактерий может служить образование кислой агрессивной среды при строительстве Киевского метрополитена, когда нейтральные грунтовые воды в течение нескольких месяцев превратились в раствор серной кислоты, в котором стальные сооружения разрушились за четыре месяца на 40%.

Тионовые бактерии также способны окислять сернистокислое железо до сернокислого – очень агрессивного по отношению к металлическим сооружениям, так как оно является сильным окислителем. Сернокислое железо, принимая электроны с поверхности стали или железа, восстанавливается до сернистокислого, которое, в свою очередь, снова окисляется тионовыми бактериями. Такой процесс в условиях, благоприятных для развития тионовых бактерий, может идти постоянно, сопровождаясь непрерывным разрушением металла.

Деятельность железобактерий приводит к коррозии металлической поверхности, соприкасающейся с водой, в частности, с поверхностью водопроводных труб. В трубах с проточной водой, содержащей кислород, поселяются железобактерии, которые образуют слизистые скопления. На неровностях труб, чаще всего на сварных швах, образуются каверны. В этих местах бактерии начинают активно размножаться, и окисляют двухвалентное железо до трехвалентного. Благодаря увеличению численности железобактерий на поверхности внутренней стенки трубы образуются дифференцированные аэрируемые ячейки, в которых вентилируемые участки имеют более высокий потенциал и являются катодом, а менее аэрируемые участки под каверной действуют как анод.

Анаэробные микроорганизмы способны жить и развиваться без свободного кислорода и получать энергию для жизнедеятельности путем расщепления неорганических веществ. К ним относятся сульфато-восстанавливающие бактерии, которые в почве вызывают восстановление ионов SO_4^{2-} в сероводород и другие химические соединения, ускоряющие коррозию металлов.

5. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Защита металлов и сплавов от коррозии – важная и актуальная задача. При разработке методов защиты от коррозии используют различные способы снижения скорости коррозии, которые изменяются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор способа определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (металлические, неметаллические); в) электрохимическая защита; г) изменение свойств коррозионной среды; д) рациональное конструирование изделий.

5.1. Легирование металлов

Легирование металлов (от лат. ligare – связывать, соединять) – метод защиты, связанный с изменением свойств корродирующего металла, который осуществляется путем вве-

дения в сплав компонентов (хром, никель, вольфрам и др.), вызывающих пассивирование металла.

Легирование широко применяется для защиты от газовой коррозии. Введение некоторых добавок к сталям (титана, меди, хрома, никеля) приводит к образованию при коррозии плотных продуктов реакции, которые предохраняют сплав от дальнейшей коррозии. При этом используют сплавы, обладающие жаростойкостью и жаропрочностью.

Жаростойкость – стойкость по отношению к газовой коррозии при высоких температурах. Она обычно обеспечивается легированием металлов и сплавов хромом, алюминием, кремнием, которые при высоких температурах окисляются активнее, чем железо, и образуют при этом плотные защитные пленки оксидов: SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 .

Жаропрочность – свойства конструкционного материала сохранять высокую механическую прочность при значительном повышении температуры. В качестве легирующих добавок применяют хром, кремний, молибден и др. Например, сплав, содержащий 9–12 % хрома, применяют для изготовления лопаток газовых турбин, деталей реактивных двигателей, в производстве двигателей внутреннего сгорания и т.п.

5.2. Защитные покрытия

Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии, называются *защитными покрытиями*. Покрытия, защищающие основной металл изделия, должны быть сплошными, плотными, иметь одинаковую толщину на разных участках, прочное сцепление с поверхностью и коэффициент теплового расширения примерно такой же, как у основного металла. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

Защитные покрытия бывают *металлические* и *неметаллические*.

Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.). По

характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на катодные и анодные.

К **катодным покрытиям** относятся покрытия, потенциалы металлов которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. Примером металлов катодных покрытий на стали могут быть Sn, Cu, Ni, Ag и др. При повреждении покрытия (или наличии пор) основной металл приходит в соприкосновение с агрессивной средой, возникает коррозионный (гальванический) элемент – начинается электрохимическая коррозия. Основной металл в зоне повреждения служит анодом и растворяется, а металл покрытия – катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород (рис. 10, а). Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия. На катодный процесс влияет рН электролита, в котором протекает коррозия. В щелочной среде амфотерные гидроксиды растворяются с образованием растворимых соединений (рис. 10, б).

К **анодным покрытиям** относятся покрытия, потенциалы металлов которых имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия на стали может служить цинк, на меди – олово (луженая медь). В этом случае, при нарушении целостности покрытия, основной металл будет катодом коррозионного (гальванического) элемента, и подвергаться коррозии не будет, разрушаться будет металл покрытия (рис. 10, в).

Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы: электрохимический (гальванические покрытия); погружение в расплавленный металл (горячий метод); металлизация; термодиффузионный и химический.

Гальванические покрытия наносят на поверхность методом электролиза. Электроосаждение металла покрытия из раствора происходит на катоде электролизной системы. При электроосаждении можно получить заданную толщину осажденного слоя, придать покрытию определенные химические и механические свойства. Этот метод позволяет получить металлические покрытия с высокой температурой плавления – платины, серебра, хрома, никеля, меди.

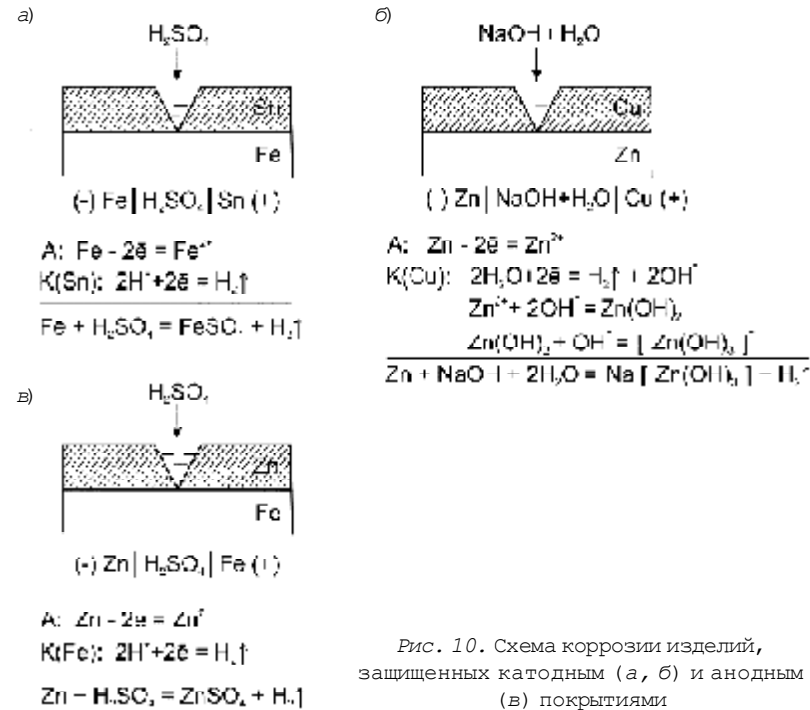


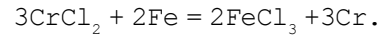
Рис. 10. Схема коррозии изделий, защищенных катодным (а, б) и анодным (в) покрытиями

Горячим методом металлические покрытия наносят на изделия, погружая их на несколько секунд в ванну с расплавленным металлом. Метод используется для нанесения покрытий из металлов с небольшой температурой плавления. Таким способом на изделия наносят олово (горячее лужение), свинец, цинк (горячее цинкование) и алюминий. Этот метод не обеспечивает получения равномерных по толщине покрытий, поэтому его не используют для защиты изделий с узкими отверстиями и резьбой. Горячим методом наносят покрытия на готовые изделия из чугуна и стали и на полуфабрикаты из них (листы, трубы, проволоку).

Металлизация – получение металлических защитных покрытий на различных сооружениях (мосты, детали судов) путем нанесения расплавленного металла с помощью струи сжатого воздуха на защищаемую поверхность. Этим методом

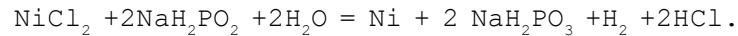
можно получать слои почти любой толщины. Этим способом можно наносить покрытия на собранные конструкции.

При термодиффузионном способе нанесения покрытия изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла покрытия. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл. Иногда покрытия наносят при реакциях в газовой фазе. Например, при пропускании газообразного CrCl_2 над поверхностью стали при 1000°C образуется поверхностный сплав Cr-Fe , содержащий до 30 % Cr :



Термодиффузионный способ широко используется для получения жаростойких покрытий алюминием (алитирование), кремнием (силицирование), хромом (хромирование), титаном (титанирование), цинком.

Химический способ получения металлических покрытий заключается в восстановлении соединений металла с помощью гипофосфита натрия (NaH_2PO_2), водорода, гидразина (N_2H_4), формальдегида (CH_2O) и других восстановителей. Например, никелевое покрытие получают восстановлением ионов Ni^{2+} гипофосфитом натрия:



Неметаллические защитные покрытия могут быть как *неорганическими*, так и *органическими*. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др.

Эмалированию подвергаются черные и цветные металлы, которые используют при производстве аппаратуры в фармацевтической, химической, пищевой отраслях промышленности, при производстве изделий домашнего обихода. Неорганические эмали по своим физическим свойствам и химическому составу являются нерастворимыми силикатами типа стекла. Основной составной частью эмалей является SiO_2 . Основным недостатком таких покрытий является хрупкость и растрескивание при тепловых воздействиях и механических ударах.

Образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных пленок называют в технике оксидированием. Некоторые процессы имеют специальные названия: нанесение

на сталь оксидных пленок (Fe_xO_y) при температуре 350–450 °С называют воронением; электрохимическое оксидирование алюминия – анодированием. Как правило, оксидированию подвергают металлические изделия, предназначенные для использования в закрытых помещениях. На поверхности таких металлов, как Ni, Cr, Cu оксидные пленки очень тонкие и не изменяют внешнего вида металла. Толщина оксидных пленок у Mg, Al, Pb толще примерно в 20–30 раз, в результате металл приобретает цвет, свойственный его оксиду. При комнатной температуре в сухом чистом воздухе оксидные пленки достаточно стойки; во влажной атмосфере, и особенно в воде, защитные свойства их невысоки. Защитные свойства оксидных пленок повышают пропиткой их маслом.

Процесс образования на поверхности металлов защитной пленки из фосфатов металлов называется фосфатированием. Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например, $ZnHPO_4 + H_3PO_4$). Пористый кристаллический фосфат металла, получающийся по реакциям

$Me^{2+} + HPO_4^{2-} = MeHPO_4$ и $3Me^{2+} + 2PO_4^{3-} = Me_3(PO_4)_2$, образует нерастворимые пленки, которые кристаллизуются на поверхности металла. Фосфатные пленки устойчивы в атмосферных условиях, в минеральных и органических маслах, бензоле, толуоле и во многих газах, кроме сероводорода. Сами по себе фосфатные покрытия не обеспечивают полной защиты от коррозии. Их используют в основном в качестве подложки под краску и лаки, что повышает сцепление лакокрасочного покрытия со сталью и уменьшает коррозию в местах царапин.

К органическим защитным покрытиям относятся лакокрасочные покрытия, покрытия полимерными пленками, резиной, пастами, смазками, пластмассами. Наиболее широко используются лакокрасочные покрытия.

Лакокрасочное покрытие – это покрытие из высокомолекулярных соединений, растворенных в летучем растворителе. После его испарения на металле остается полимерный слой, не пропускающий окислитель и обладающий электроизоляционными свойствами. Лакокрасочные покрытия делятся на две большие группы: лаки и краски. Лаки состоят из смеси смолы

или высыхающего масла с летучим растворителем. Краски представляют собой смесь нерастворимых частиц пигмента, взвешенных в органическом растворителе. Пигменты обычно состоят из оксидов металлов, например TiO_2 , Pb_3O_4 , Fe_3O_4 .

Нанесение полимеров на металл создает защитные слои от особо коррозионноопасных химических веществ. Используются полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, эпоксидные соединения, фторопласт и полиамиды.

Защита от коррозии резиной или эбонитом называется гуммированием. Нанесение покрытий на химическую аппаратуру, трубопроводы и цистерны для перевозки химических грузов производится путем облицовки поверхностей этих изделий невулканизированной резиновой смесью.

Защитные пасты и смазки создают на поверхности изделия тонкий защитный слой, препятствующий проникновению агрессивной среды к поверхности металла. Они имеют ряд преимуществ перед другими покрытиями: легко наносятся на поверхность изделий, легко удаляются с нее и являются недорогими. Эти покрытия применяются для предохранения металлических изделий при хранении в закрытых помещениях и на открытых площадках. Жидкие смазки получают на основе минеральных масел с добавками (парафина, мыла, жирных кислот и др.). Защитные пасты получают из суспензий минерального воска (церезина), парафина или каучука в уайт-спирите и наносят на изделия распылением.

5.3. Электрохимическая защита

Этот метод защиты основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции *протектора*, т.е. металла с более отрицательным значением электродного потенциала (протекторная защита), а также *катодной* (катодная защита) или *анодной* (анодная защита) *поляризацией* за счет извне приложенного тока. Электрохимическая защита наиболее применима в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью.

При **протекторной защите** к изделию подсоединяют металл или сплав, потенциал которого значительно отрица-

тельное потенциала металла изделия. Такие металлы или сплавы называются протекторами. Металл или сплав, выбранный в качестве протектора, должен иметь возможно более отрицательный потенциал по сравнению с защищаемым металлом и низкую скорость собственной коррозии. В качестве материала протекторов используют сплавы алюминия, магния и цинка. Прикрепленный к защищаемой конструкции металл (протектор) служит анодом и разрушается в агрессивной среде, защищая тем самым металл конструкции с более электроположительным потенциалом. В коррозионной среде, например в морской воде, прикрепленный к стальному трубопроводу кусок магния или его сплава служит протектором, являясь анодом, он растворяется, изделие – трубопровод является катодом, на его поверхности происходит образование гидроксильных групп (OH^-) (рис. 11).

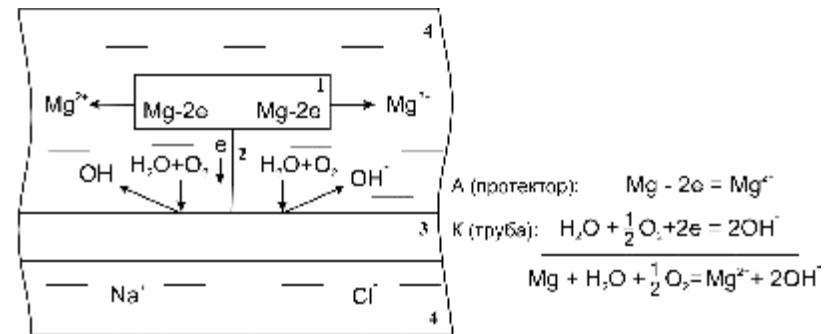


Рис. 11. Схема протекторной защиты стального трубопровода магнием в морской воде:
 1 – протектор; 2 – соединительный провод; 3 – трубопровод;
 4 – морская вода

Протекторы должны располагаться на участках, наиболее опасных в отношении коррозии. Радиус действия протектора тем больше, чем выше электропроводность агрессивной среды. Для морской среды радиус действия протектора составляет 3–5 м.

Катодная электрохимическая защита применяется для предохранения металлических изделий, находящихся в почве. Она осуществляется присоединением металлоконструк-

ций к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, в результате само сооружение становится катодом. В качестве анода применяют любой металлический лом (рельсы, старые трубы), который подключают к положительному полюсу источника тока (рис. 12). Металлический лом корродирует и предохраняет от коррозии защищаемое сооружение. Радиус действия катодной защиты составляет около 2 км.

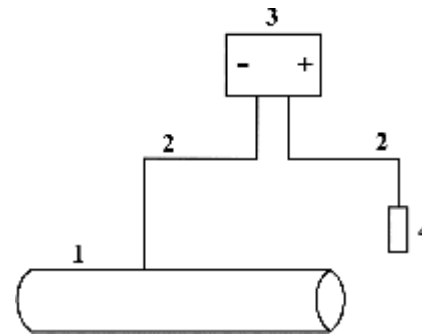
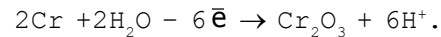


Рис. 12. Схема катодной защиты внешним током:
1 – труба с покрытием; 2 – соединительные провода; 3 – источник постоянного тока; 4 – анод

Анодная электрохимическая защита применяется к металлам и сплавам, способным легко пассивироваться при смещении их потенциала в положительную сторону (Ni, Cr, Ti, Zr и др.). Она осуществляется присоединением защищаемой металлоконструкции к положительному полюсу источника постоянного тока, в результате чего защищаемый металл становится анодом и растворяется, образуя пассивную пленку оксида, например:



Катодом чаще всего является электрод, изготовленный из платины или биметаллов вида Pt-M, где M – металл или сплав (Ni, Ta, Nb, бронза, латунь). Анодная защита эффективна в искусственных средах – растворах щелочей, кислот, окислительных солей. Благодаря анодной защите можно использовать металлы вместо неметаллических материалов, например, керамических. Анодную защиту часто применяют для предотвращения коррозии нержавеющей стали при контакте с серной кислотой.

Для **защиты** подземных металлических сооружений **от разрушения блуждающими токами** используется электродренажная защита. Она осуществляется соединением металличе-

ким проводником анодного участка подземного сооружения (трубы) с источником блуждающих токов, например, рельсом. Ток проходит по металлическому проводнику, вследствие чего устраняется разность потенциалов земля-рельс, а значит, и опасность коррозии. Так как на электрифицированных железных дорогах ток часто может менять свое направление, то для большей надежности защиты применяют поляризованный электрический дренаж. Для этого в металлические соединения включают выпрямитель, например, кремниевый или германиевый диод, который гарантирует прохождение тока только в нужном направлении (рис. 13).

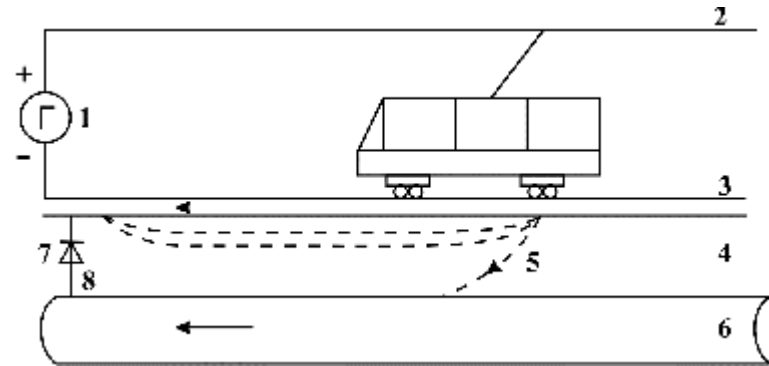


Рис. 13. Схема защиты подземных металлических сооружений от разрушения блуждающими токами:

1 - выпрямительная подстанция; 2 - воздушная контактная сеть;
3 - рельсы; 4 - почва; 5 - блуждающий ток; 6 - трубопровод;
7 - диод; 8 - металлическая перемычка

5.4. Изменение свойств коррозионной среды

Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах коррозия протекает с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и т. п.), например, $O_2 + N_2H_4 = N_2 + 2H_2O$. Агрессивность среды может уменьшаться также при снижении концентрации ионов H^+ , т.е. повышении рН (подщелачивании). Для защиты от коррозии широко применяют ингибиторы.

Ингибитором называется вещество, при добавлении которого в небольших количествах в среду электролита, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла, при этом не меняются свойства электролита. Ингибиторы применяют главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора, например в некоторых химических аппаратах, системах охлаждения, парогенераторах и т.п. Они применяются при транспортировке газа и нефти, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами и т.д.

По составу различают ингибиторы органические и неорганические.

По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы можно разделить на адсорбционные и пассивационные.

Адсорбционные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности процесса или сокращения площади корродирующих участков. К таким ингибиторам относятся органические вещества, содержащие N, P, S, O, Si, например, диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, уротропин $\text{N}_4(\text{CH}_2)_4$, формальдегид CH_2O , пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и его производные.

Пассивационные ингибиторы вызывают образование на поверхности металла защитных пленок и пассивацию металла. К ним относятся неорганические окислители, например NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , и вещества, образующие с ионами корродирующего металла малорастворимые соединения (полифосфаты, силикаты и карбонаты натрия, соединения кальция, магния и др.).

По условиям, в которых применяются ингибиторы, их можно разделить на ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, дающие хороший защитный эффект в условиях атмосферной коррозии. Летучие ингибиторы в виде пара адсорбируются на поверхности металла, создавая защитную пленку. Они широко используются для защиты металлических изделий при хранении и перевозке. Для этого достаточно завернуть изделие в бумагу, пропитанную летучими ингибиторами.

По характеру защитного действия ингибиторы делятся на катодные, анодные и смешанные.

К анодным ингибиторам относятся вещества, обладающие окислительными свойствами (хроматы, дихроматы, нитриты и др.) Они образуют на анодной поверхности металла или сплава оксидные пленки и уменьшают скорость коррозии.

К катодным ингибиторам относятся вещества, способные тормозить отдельные стадии катодного процесса, а также сокращать площадь катодных участков.

Смешанные ингибиторы замедляют оба электродных процесса.

Применение различных ингибиторов снижает скорость коррозии в десятки, а иногда и в сотни раз.

Рациональное конструирование изделий должно исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных, с точки зрения коррозии, участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов и др.), а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Можно ли применить Na_3PO_4 в качестве ингибитора для изделий из цинка?

2. Можно ли защищать от коррозии стальные изделия, если в качестве лома при электрозащите взять свинец?

3. Прекратится ли процесс коррозии железа, если покрыть краской, содержащей ингибитор, непосредственно ржавое железо?

4. В какой среде – щелочной или кислой более устойчиво покрытие металла эмалью? При ответе принять во внимание, что по своим физическим свойствам и химическому составу эмали – нерастворимые силикаты типа стекла. Основной составной частью эмалей является SiO_2 .

5. Железо покрыто хромом. Какой вид защитного покрытия? Какие процессы протекают на электродах в кислой среде при нарушении целостности покрытия?

6. Напишите анодный и катодный процессы электрохимической коррозии стального образца во влажной атмосфере при наличии оксида серы (IV) – SO_2 .

7. Кусок железа, покрытый рыхлой пленкой цинка, поместили в раствор CuSO_4 . Какой металл будет разрушаться? Какие процессы будут происходить на электродах? Составьте схему гальванического элемента.

8. Какие процессы будут происходить на электродах при коррозии алюминия с примесью железа в щелочной среде? Какая химическая реакция при этом протекает?

9. Две железные пластинки, частично покрытые одна – оловом, другая – медью, находятся в агрессивной среде. Какая из пластинок будет корродировать интенсивнее?

10. Какими из перечисленных ниже металлов надо покрыть железо, чтобы покрытие было катодным: Mg, Al, Zn, Pb, Cu, Sn?

11. Медь покрыта золотом. Какое покрытие в этом случае: катодное или анодное? Составьте уравнения химических процессов, протекающих во влажном воздухе и в агрессивной кислой среде в случае нарушения покрытия.

12. Никелевая пластинка покрыта сверху слоем свинца. Какой из металлов будет разрушаться при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в агрессивной среде (H_2SO_4)? Напишите возможные процессы в этих случаях.

13. Какая из примесей – магний или олово более опасна для алюминиевого изделия с точки зрения коррозии в агрессивной среде (HCl) и во влажном воздухе? Напишите возможные процессы в этих случаях.

14. Какая из примесей – алюминий или олово более опасна для цинкового изделия с точки зрения коррозии в агрессивной среде (H_2SO_4) и во влажном воздухе? Напишите возможные процессы в этих случаях.

15. Ускорится или замедлится процесс коррозии железа в растворе кислоты, если к железу прикрепить: а) пластинку из цинка; б) пластинку из серебра? Напишите процессы коррозии в обоих случаях.

16. В раствор сульфата меди (II) опущены две проволочки – железная и серебряная. Опишите процессы, которые пойдут

в этом растворе, если а) проволочки удалены друг от друга; б) проволочки соединены между собой.

17. В раствор нитрата свинца помещены две пластинки – никелевая и медная. Опишите процессы, которые пойдут в этом растворе, если а) пластинки удалены друг от друга; б) пластинки находятся в контакте.

18. Железная пластина, склепанная с медью, погружена в разбавленный раствор серной кислоты. На какой пластине будет выделяться водород? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение реакции.

19. Напишите процессы коррозии металлов в агрессивной среде для следующих контактных пар: а) Ni – Sn; б) Pb – Al; в) Cu – Pb.

20. Зачищенная алюминиевая проволока опущена в раствор разбавленной серной кислоты. При прикосновении к ней стальной проволоки усиливается выделение газа. Почему? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями происходящих процессов.

7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Приборы, посуда и реактивы: высокоомный милливольтметр; электроды – медный, цинковый, железный; железные или стальные образцы; химические стаканы (50 мл); пробирки; солевой мостик, заполненный насыщенным раствором хлорида калия; канцелярские скрепки; гранулированные цинк и олово; водные растворы 0,5 н. $ZnSO_4$, 0,5 н. $CuSO_4$, 0,5 н. $FeSO_4$; 2 н. H_2SO_4 ; концентрированный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; ацетон; ферроксилиндикатор (водный раствор гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ и фенолфталеина); уротропин; поваренная соль; наждачная бумага; вата; шпатель.

Опыт 1. Сборка гальванических элементов.

Соберите гальванический элемент, как показано на рис. 14.

Налейте в два химических стакана растворы солей: 1 – $ZnSO_4$, 2 – $CuSO_4$. Соедините оба стакана солевым мостиком.

Опустите в растворы солей соответствующие электроды: 1 – цинковый, 2 – медный. Соедините оба электрода токопроводящей медной проволокой с вольтметром. По откло-

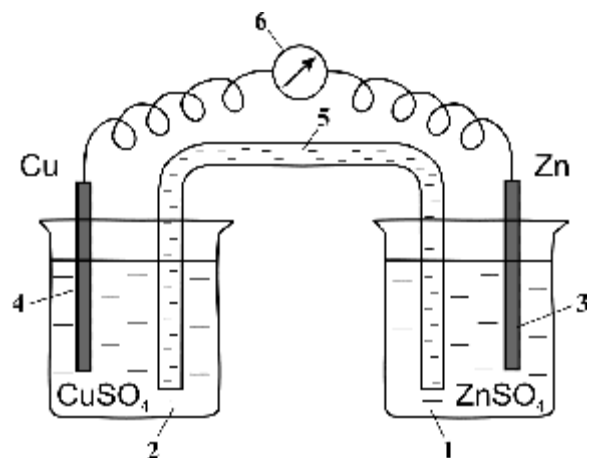


Рис. 14. Схема гальванического элемента Якоби-Даниэля:
 1 – раствор $ZnSO_4$; 2 – раствор $CuSO_4$; 3 – цинковый электрод;
 4 – медный электрод; 5 – солевой мостик (сифон); 6 – вольтметр

нению стрелки вольтметра установите наличие тока при замыкании цепи гальванического элемента. Запишите показания прибора.

Аналогично соберите гальванические элементы для пар металлов Fe–Zn; Fe–Cu; используя соответствующие растворы солей $FeSO_4-ZnSO_4$; $FeSO_4-CuSO_4$.

Изобразите каждый гальванический элемент в виде схемы. Например:



где одинарные вертикальные черточки обозначают границы раздела между электродами и электролитами, а двойная вертикальная линия – границу раздела между полуэлементами.

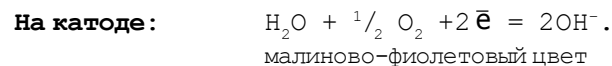
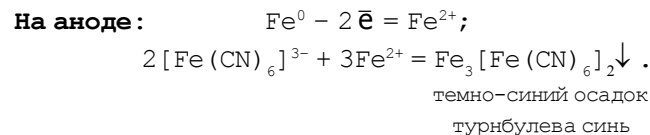
Напишите процессы, происходящие на аноде и катоде, и суммарное уравнение к каждой гальванической паре.

На основании опыта расположите испытанные металлы в порядке возрастания их химической активности.

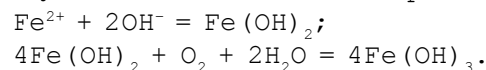
Опыт 2. Определение анодных и катодных зон при коррозии под каплей жидкости на железном образце.

Зачистите железный образец наждачной бумагой и протрите ваткой, смоченной ацетоном. Капните на поверхность металла

каплю ферроксилиндикатора (водный раствор гексацианоферрата (II) калия – красной кровяной соли и фенолфталеина). Отметьте изменение окраски железа под каплей на различных участках.



Установите катодную и анодную зону на поверхности металла, зарисуйте каплю с участками различного цвета. Определите вид коррозии. Помутнение капли объясняется реакциями:



Опыт 3. Качественный пример работы локального гальванического элемента при контакте двух разных металлов.

Возьмите две пробирки, положите в них по кусочку гранулированного цинка. В одну пробирку налейте раствор медного купороса CuSO_4 и наблюдайте за потемнением поверхности цинка. Когда она приобретет интенсивный черный цвет, раствор медного купороса вылейте из пробирки.

Затем в обе пробирки налейте раствор серной кислоты H_2SO_4 и наблюдайте за интенсивностью выделения водорода.

Напишите уравнения реакций. Объясните причину различия интенсивности выделения водорода. В какой пробирке образовалась гальваническая пара? Напишите ее схему и уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.

Опыт 4. Защитные свойства металлических покрытий.

Налейте в две пробирки по 3–4 мл серной кислоты и капните по 1–2 капли концентрированного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль – реактив на ионы Fe^{2+}). В одну пробирку опустите оцинкованное железо (кусочек цинка, зажатый канцелярской скрепкой), в другую – луженое железо (кусочек олова, зажатый канцелярской скрепкой).

Объясните наблюдаемые явления. Какие процессы происходят в каждой пробирке? Составьте схемы гальванических

элементов. Напишите анодные и катодные процессы. В каком случае защитное покрытие катодного типа, а в каком – анодного типа?

Опыт 5. Действие ингибиторов.

В два стакана налейте раствор серной кислоты. В один добавьте ингибитор (уротропин) и немного (на кончике шпателя) поваренной соли и перемешайте до полного растворения ингибитора. Опустите в оба стакана образцы стали. Отметьте процессы, происходящие в обоих стаканах. Сделайте выводы.

Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Интеграл-Пресс, 2004. 727 с.
2. Зубрев Н.И. Инженерная химия на железнодорожном транспорте. М.: УМК МПС РФ, 1999. 292 с.
3. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2004. 557 с.
4. Мартынов Ю.М., Зубрев Н.И., Фатина Г.Д. Коррозия на железнодорожном транспорте: Учебное пособие. М.: ВЗИИТ, 1990. 48 с.
5. Кеше Г.И. Коррозия металлов. М.: Metallургия, 1984. 400 с.
6. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов: Уч. пособие / Под ред. Цупак Т.Е. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 172 с.
7. Шуваев А.В. Химические источники электроэнергии. Метод. указ. Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2001. 35 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов
($T = 298 \text{ K}$)

Электрод	Электродный процесс	$E^0, \text{ В}$
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925
K^+/K	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,923
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714
La^{3+}/La	$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} = \text{La}$	-2,522
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	-1,847
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,662
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,628
V^{2+}/V	$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V}$	-1,186
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,180
Cr^{2+}/Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr}$	-0,913
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,036
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$\text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} \text{H}_2$	+0,000
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337
O_2/OH^-	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$	+0,401
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	+0,521
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,799
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,854
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,987
Br_2/Br^-	$\frac{1}{2} \text{Br}_2 + \bar{e} = \text{Br}^-$	+1,065
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,200
Cl_2/Cl^-	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \bar{e} = \text{Cl}^-$	+1,359
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$	+1,961
H_2/H^-	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \bar{e} = \text{H}^-$	+2,200
F_2/F^-	$\frac{1}{2} \text{F}_2 + \bar{e} = \text{F}^-$	+2,866

Оглавление

Введение	3
1. Коррозия металлов и причины ее возникновения	4
2. Классификация коррозионных процессов	5
3. Химическая коррозия	7
4. Электрохимическая коррозия	11
4.1. Атмосферная коррозия	17
4.2. Контактная коррозия	19
4.3. Почвенная коррозия	20
4.4. Коррозия под действием блуждающих токов	21
4.5. Микробиологическая коррозия	23
5. Методы защиты металлов от коррозии	25
5.1. Легирование металлов	25
5.2. Защитные покрытия	26
5.3. Электрохимическая защита	31
5.4. Изменение свойств коррозионной среды	34
6. Контрольные вопросы и задания для самостоятельной работы	36
7. Лабораторная работа	38
Литература	41
Приложение	42

Учебное издание

*Никитина Екатерина Ивановна,
Паули Ирина Анатольевна*

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Методические указания к лабораторно-практическим занятиям и
самостоятельной работе по химии

В авторской редакции
Компьютерная верстка *Ю.В. Борцова*

Изд. лиц. ЛР № 021277 от 06.04.98.

Подписано в печать 15.06.07.

2,75 печ. л.

2,3 уч.-изд. л.

Тираж 400 экз.

Заказ № 1781

Издательство Сибирского государственного университета путей сообщения
630049 Новосибирск, ул. Д. Ковальчук, 191
Тел./факс. (383) 228-73-81. E-mail: press@stu.ru