

# Коррозия металлов

- **Коррозия** — это разрушение металлов в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты коррозии, состав которых зависит от условий коррозии.

- Коррозия — самопроизвольный процесс и соответственно протекает с уменьшением энергии Гиббса системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

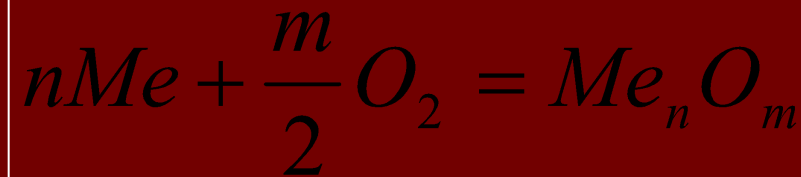
# Химическая коррозия

- **Химическая коррозия**, характерна для сред, не проводящих электрический ток.

При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды.

- По условиям протекания коррозионного процесса различают:
  - а) газовую коррозию — в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Примером газовой коррозии может служить окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах;
  - б) коррозию в неэлектролитах — агрессивных органических жидкостях, таких, как сернистая нефть и др.

- Уравнение реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде:



# Электрохимическая коррозия

- **Электрохимическая коррозия** характерна для сред, имеющих ионную проводимость.

При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя.

- Электрохимическая коррозия может протекать:
- а) в электролитах — в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде;
- б) в атмосфере любого влажного газа;
- в) в почве.

- Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри металла. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а лишь в виде теплоты. Окислители играют двойную роль в коррозионных процессах.



## *Механизм электрохимической коррозии*

- Коррозия металлов в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через ***анодное*** окисление металлов

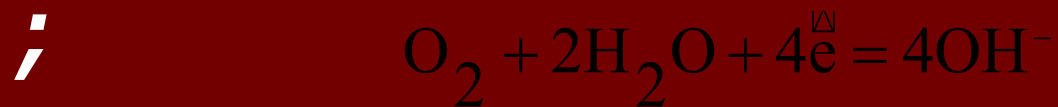


и ***катодное*** восстановление окислителя  
(Ох)



Наиболее часто при коррозии наблюдается восстановление молекул кислорода:

- ***а) в нейтральной или щелочной среде:***



- ***б) в кислой среде:*** 
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$
 ***;***

- ***или выделение водорода в кислой среде:*** 
$$2H^+ + 2e^- = H_2$$
 ***;***

- Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются **деполяризаторами**.
- При **атмосферной** коррозии - коррозия во влажном воздухе при комнатной температуре - **деполяризатором** является **кислород** (коррозия с **кислородной деполяризацией**).
- Коррозия с участием ионов **водорода** называется коррозией с выделением водорода (коррозия с **водородной деполяризацией**).

- ЭДС системы равна разности потенциалов окислителя и восстановителя:
- 
- $E = \varphi_{ок} - \varphi_{восстан.} = \varphi_K - \varphi_A,$

Чем больше разность потенциалов, тем быстрее протекает коррозия, т.к. возрастает энергия Гиббса:

$$G = - E \cdot n \cdot F,$$

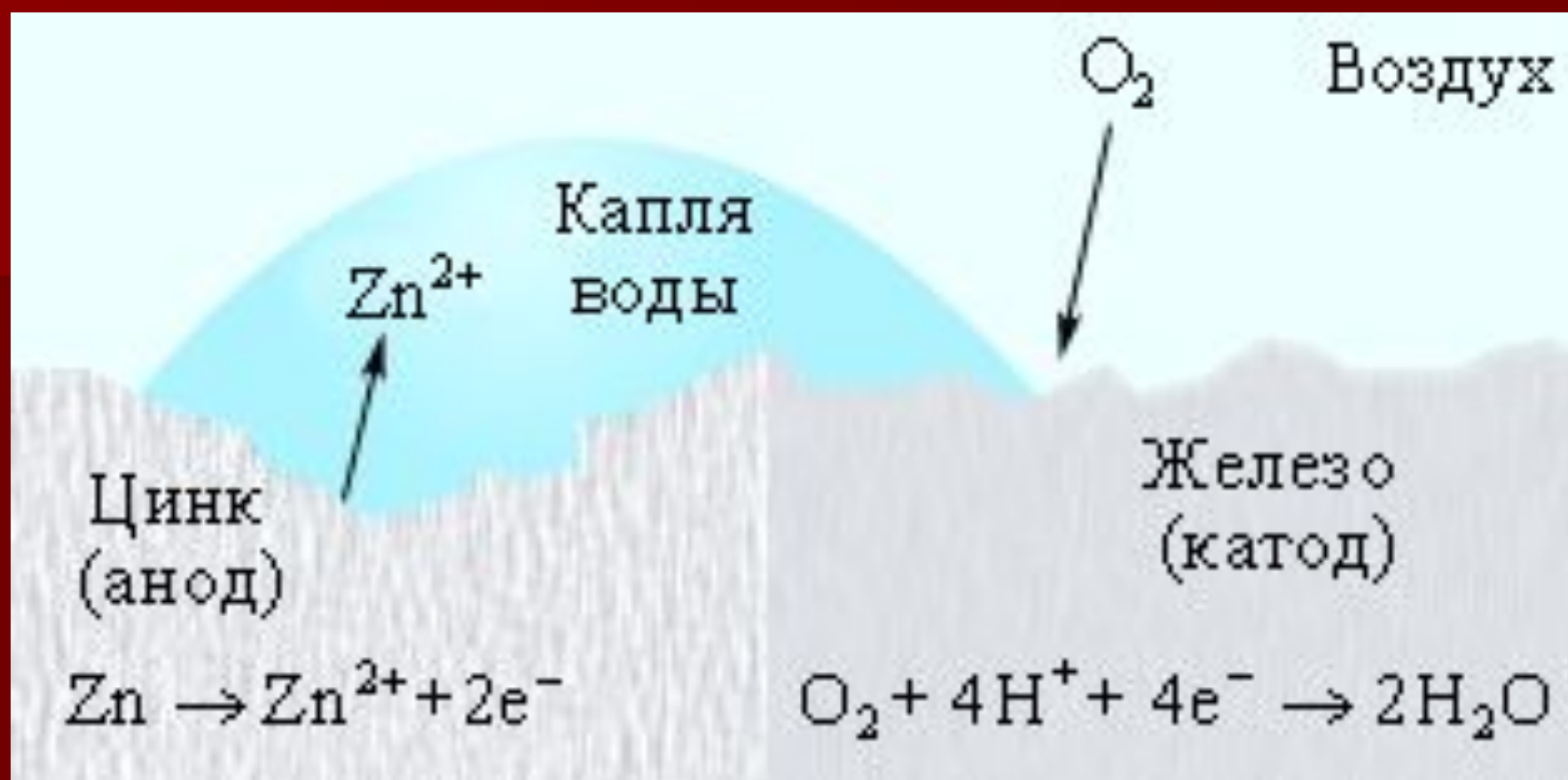
- где E - ЭДС (E) элемента в [В];
- n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе,
- F = 96500 Кл/моль=96500 Дж/моль В – число Фарадея.
- Если ЭДС элемента имеет положительное значение (E>0), то коррозия возможна, т.к. G < 0, а процесс протекает самопроизвольно.

**Пример 1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с железом в нейтральном и кислом растворе. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?**

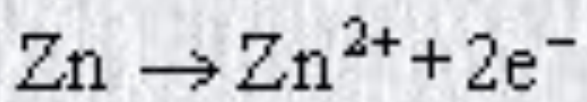
■ ***Решение.***

Цинк имеет более отрицательный стандартный электродный потенциал ( $E^0 = -0,763$  В), чем железо ( $E^0 = -0,44$  В), поэтому цинк является анодом, железом – катодом и возникает микрогальванопара:

**(А) Zn / среда / Fe (К)**

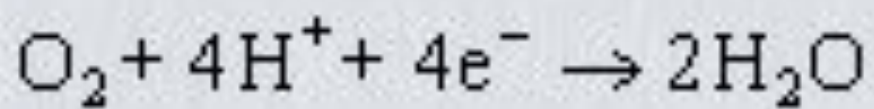


Цинк  
(анод)



Капля  
воды

Железо  
(катод)



$O_2$

Воздух

■ а) в кислой среде **(А) Zn / H<sup>+</sup> / Fe (К)**



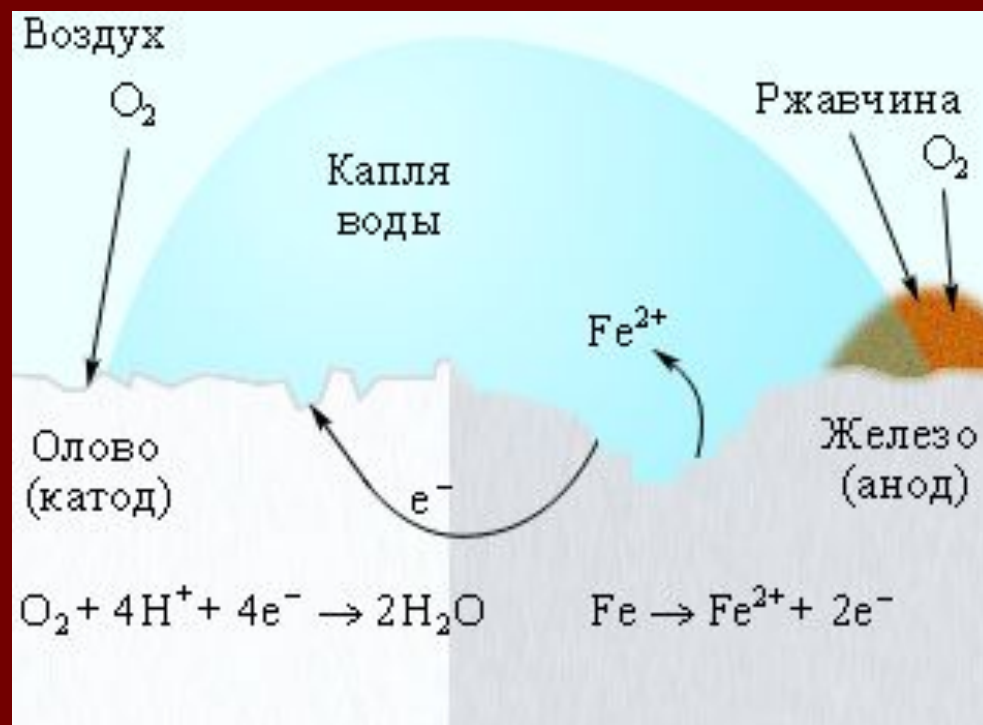
■ Продукты коррозии: соль цинка и газообразный водород

■ б) в нейтральной среде

**(А) Zn / H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> / Fe (К)**



Так как ионы Zn<sup>2+</sup> с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии в нейтральной среде будет Zn(OH)<sub>2</sub>.





# ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

- Коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивированием металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и др. 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.

## *Легирование металлов*

- эффективный (хотя и дорогой) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла.

Пассивностью металла называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса.

В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др. К коррозионностойким сплавам, например, относятся нержавеющие стали, в которых легирующим компонентом служат хром, никель, и другие металлы.

Содержание хром, кремний, молибдена (4-9%) улучшает жаропрочность стали, такие сплавы применяют в парогенераторо- турбостроении.

Сплав, содержащий 9-12% хрома, применяют для изготовления турбин, деталей реактивных двигателей и т.п.

# *Защитные покрытия*

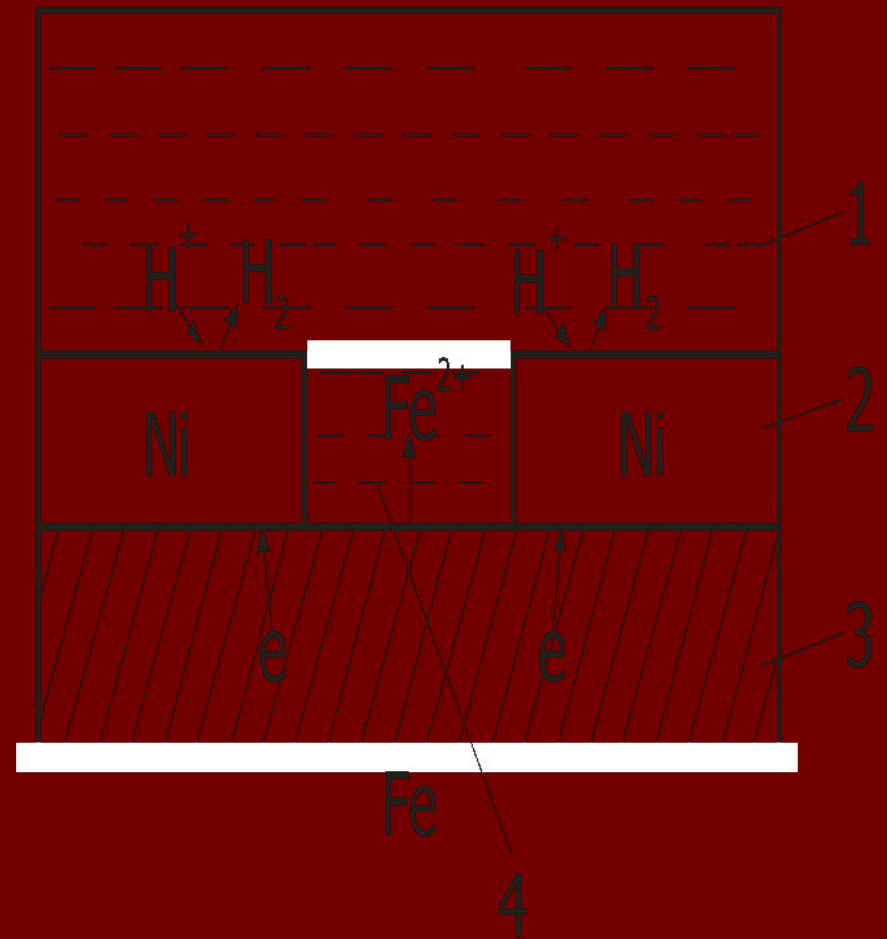
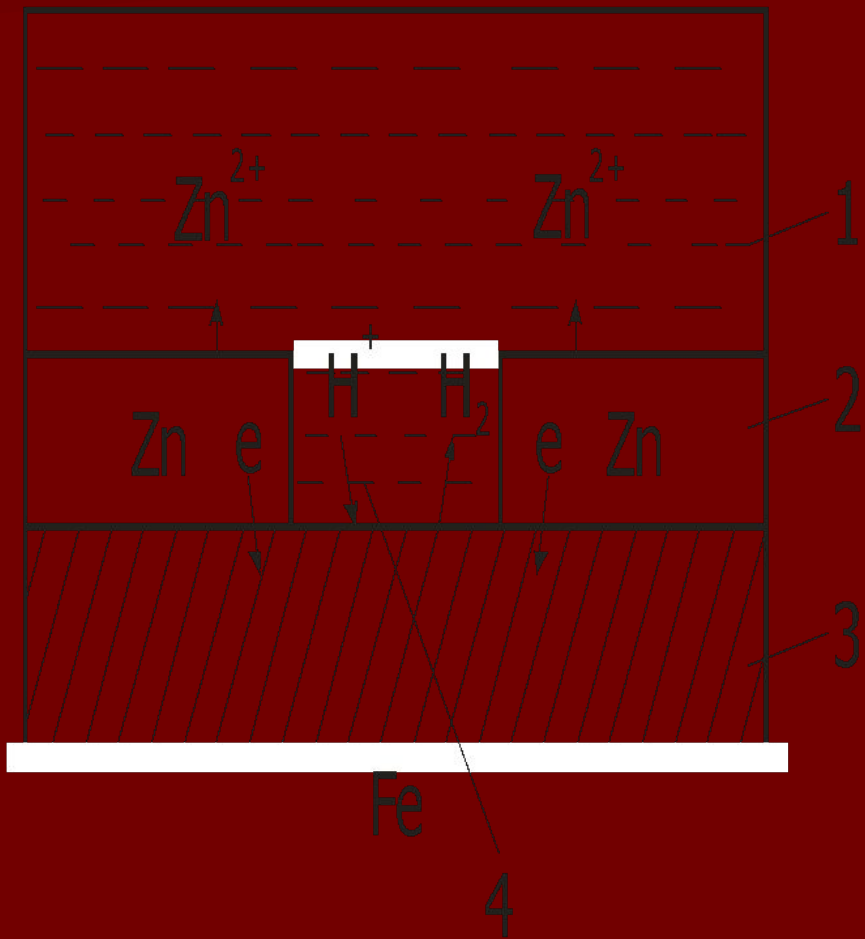
- *Защитные покрытия.* Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии, называются защитными покрытиями.
- Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также для декоративных целей, его называют *защитно-декоративным*.
- Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

## а) *Металлические покрытия.*

- Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро 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 которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла.
- В качестве примеров катодных покрытий на стали можно привести Си, Ni, Ag.
- При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в поре служит анодом и растворяется, а материал покрытия — катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород. Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия.

# Анодное (оцинкованное железо) и катодное (никелированное железо) покрытия





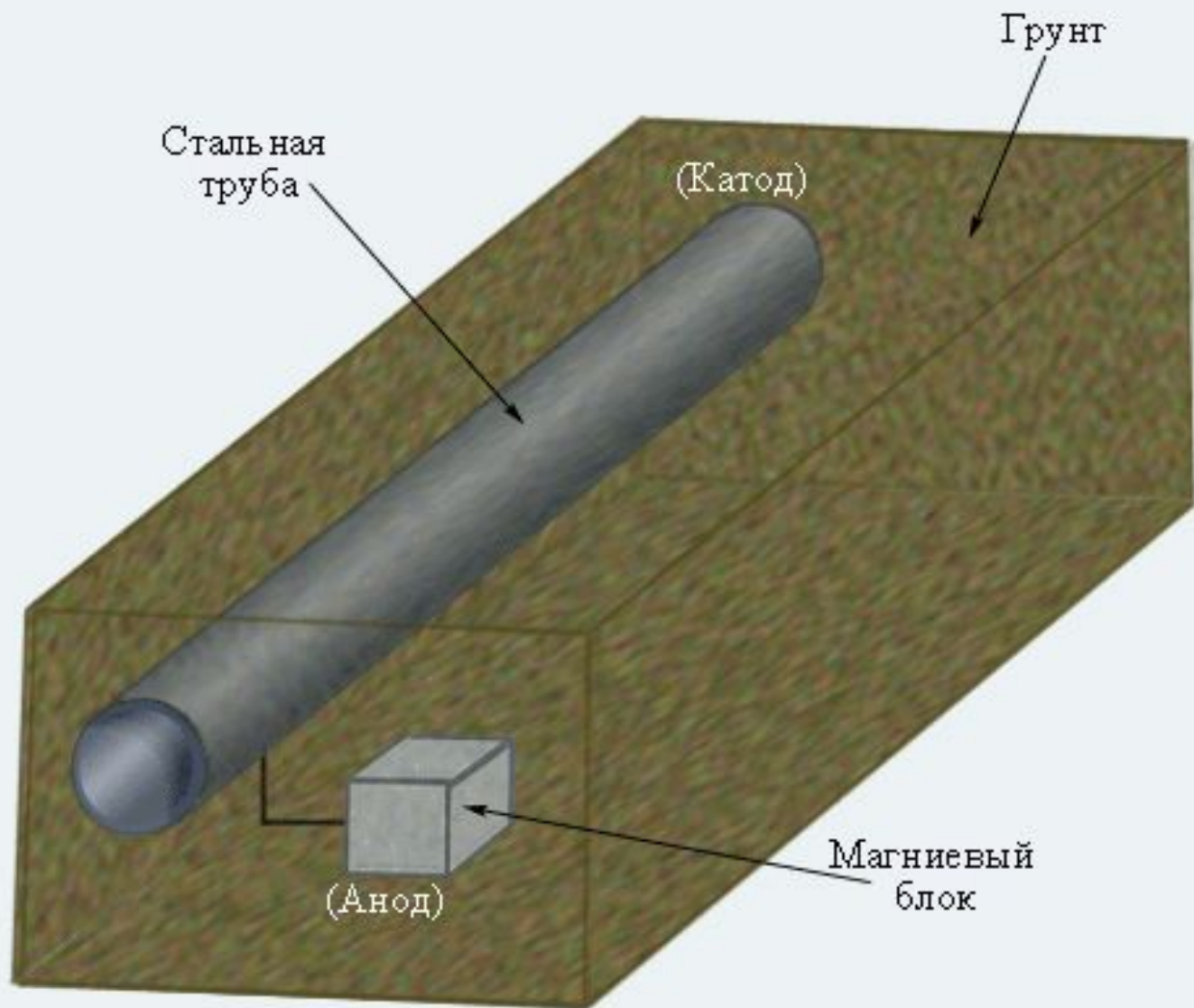
- Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы:
- электрохимический (гальванические покрытия);
- погружение в расплавленный металл. Из расплава получают покрытие **цинка** (горячее **цинкование**) и **олова** (горячее **лужение**)., металлизация;
- термодиффузионный;
- химический. Химический способ получения металлических покрытий заключается в восстановлении соединений металла с помощью водорода, гидразина и других восстановителей.

- б) К органическим покрытиям относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.
- Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и незаменимы. Лакокрасочное покрытие должно быть сплошным, беспористым, газо- и водонепроницаемым, химически стойким, эластичным, обладать высоким сцеплением с материалом, механической прочностью и твердостью.
- в) В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др.

- Образование на поверхности металлических изделий *защитных оксидных пленок* в технике называют оксидированием. Так, например, процессы нанесения на сталь оксидных пленок иногда называют *воронением*, а электрохимическое оксидирование алюминия — *анодированием*.
- Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например,  $ZnHPO_4 + H_3PO_4$ ). При реакции образуется пористый кристаллический фосфат металла, хорошо сцепленный с поверхностью стали. Сами по себе фосфатные покрытия не обеспечивают достаточной защиты от коррозии. Их используют в основном в качестве подложки под краску, что повышает сцепление лакокрасочного покрытия со сталью и уменьшает коррозию в местах царапин.

## ***Электрохимическая защита (протекторная)***

- осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала. Такие металлы называются ***протекторами***.
- Вспомогательный электрод (анод) растворяется, на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород. Для их изготовления большей частью используют магний и его сплавы, цинк, алюминий.
- Наиболее применима электрохимическая защита в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью.



# *Катодная защита*

- Сущность *катодной защиты* заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод.
- Катодная поляризация используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей. Катодную защиту применяют также к шлюзовым воротам, подводным лодкам, водным резервуарам, морским трубопроводам и оборудованию химических заводов.

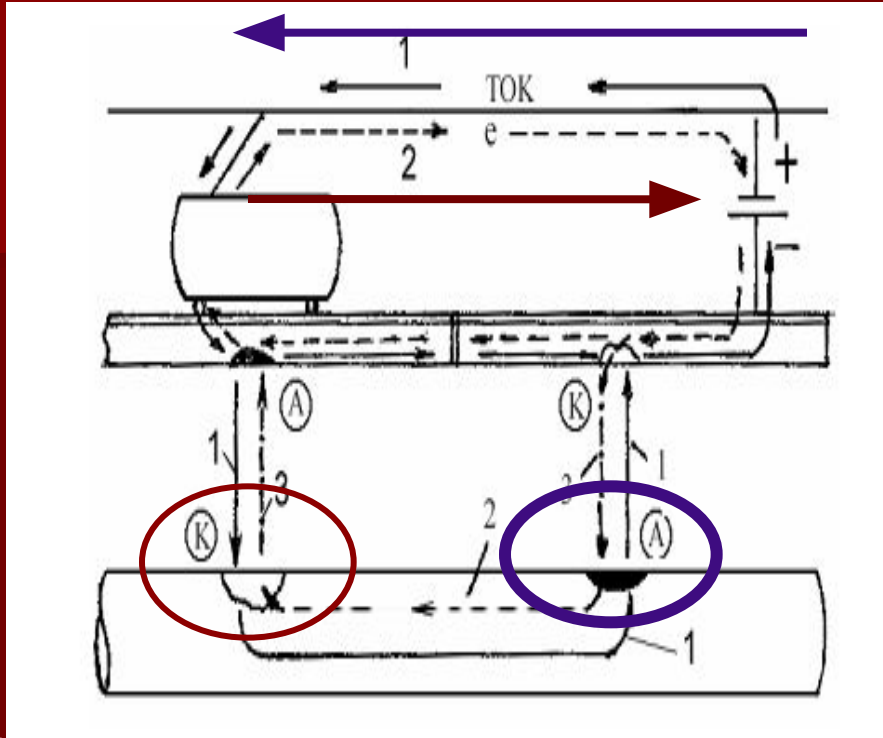
## *Изменение свойств коррозионной среды.*

- Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении.
- Например, в нейтральных средах коррозия обычно протекает с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и т. п.).
- 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 среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла.
- **К анодным** замедлителям нужно отнести замедлители окисляющего действия, например нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ , дихромат натрия  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
- **К катодным** ингибиторам относятся органические вещества, содержащие азот, серу и кислород, например, диэтиламин, уротропин, формальдегид, тиокрезол.



# Защита от коррозии блуждающими токами



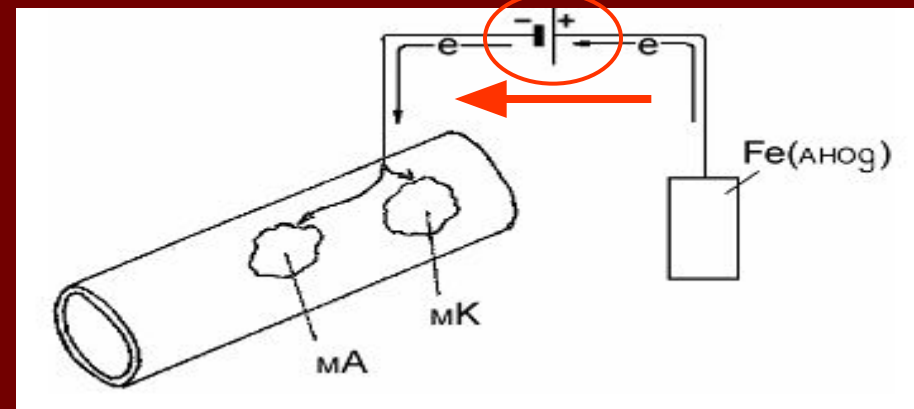
Коррозия трубопровода от блуждающих токов электрифицированных железных дорог:

- 1 – направление движения тока;
- 2 – направление движения электронов;
- 3 – направление движения ионов.

Токи, ответвляющиеся от своего основного пути, называются блуждающими.

Источниками блуждающих токов могут быть различные системы и устройства, работающие на постоянном токе, например, железнодорожные пути электропоездов, заземления постоянного тока, установки для электросварки, электролизные ванны, системы катодной защиты и т. д.

Коррозия трубопровода от блуждающих токов электрифицированных железных дорог:



- В качестве примера рассмотрим электрокоррозию подземного трубопровода во влажной почве.
- Схема возникновения блуждающего тока от трамвайной линии, где стальные рельсы используются для возвращения тока к генераторной станции.
- Борьба с коррозией блуждающими токами заключается, прежде всего, в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводами, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой.