

# Коррозия металлов

Единственный путь, ведущий к знанию, -  
это деятельность.

Б. Шоу

## Коррозия металлов

1. Выберите 1 правильный ответ.

№	Вопрос	Варианты ответов
1.	В химических реакциях металлы $Me^0$ выполняют роль	А) окислителей; Б) восстановителей; В) окислителей и восстановителей.
2.	Неактивные металлы с водой...	А) реагируют при нагревании; Б) не реагируют; В) реагируют при нормальных условиях
3.	К активным металлам относятся	А) Cu, Ag, Hg, Pb; Б) Ca, Be, Na, Li; В) Ca, Na, Li, Ba.
4.	С кислородом воздуха легко взаимодействуют	А) железо, цинк, медь; Б) золото, ртуть, платиновые металлы; В) калий, кальций, франций.
5.	С хлороводородной кислотой взаимодействуют при н.у.	А) литий, кальций, железо; Б) серебро, магний, медь; В) цинк, ртуть, никель.

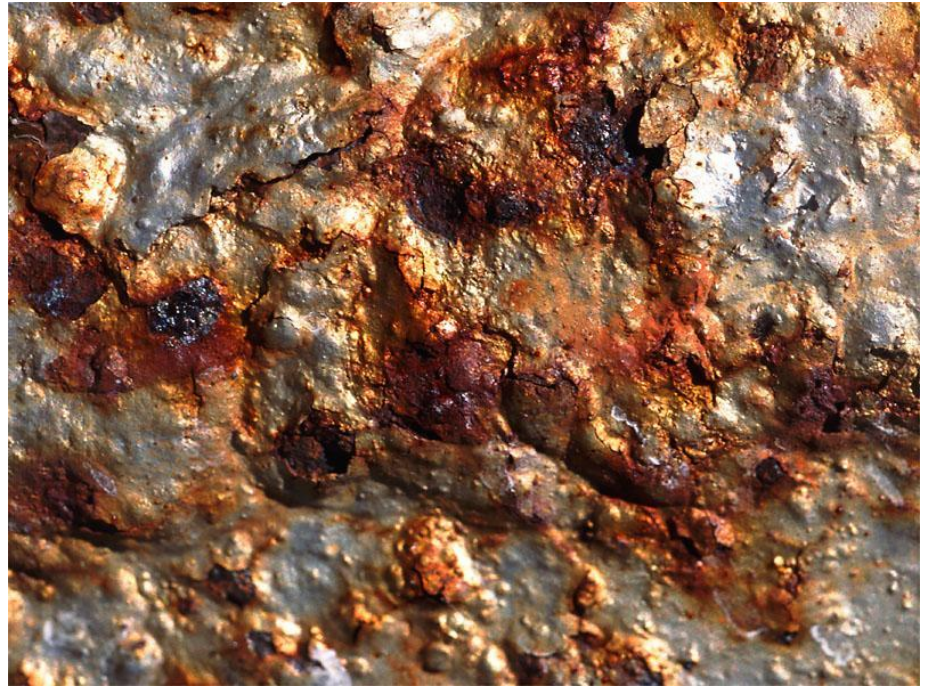
2. Почему нельзя использовать нож из алюминия?

3. Литий – самый лёгкий металл, почему нельзя из него сделать самолёт?

4. Почему в оцинкованном ведре нельзя варить борщ или щи?

## Коррозия металлов

- **Коррозия** (от лат. *corrosio* – разъедание) – это самопроизвольное разрушение металлов в результате химического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой.
- В общем случае это – разрушение любого материала – будь то металл или керамика, дерево или полимер.
- Причиной коррозии служит термодинамическая неустойчивость конструкционных материалов к воздействию веществ, находящихся в контактирующей с ними среде.
- Пример – кислородная коррозия железа в воде:
$$4\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$$
- В повседневной жизни для сплавов железа (сталей) чаще используют термин «ржавление».



a)



b)

## Коррозия металлов

- Собственно говоря, коррозия представляет собой совокупность окислительно-восстановительных процессов, которые происходят при контакте металлов с агрессивной средой, что приводит к разрушению металлических изделий. Под агрессивной средой подразумевают окислительную атмосферу (присутствие кислорода в атмосфере Земли делает ее окислительной), особенно в присутствии воды или растворов электролитов.
- По механизму процесса различают **химическую** и **электрохимическую** коррозию металлов.
- **Химическая** коррозия – обычная химическая реакция между атомами металлов и различных окислителей. Примерами химической коррозии является высокотемпературное окисление металлов кислородом, окисление поверхности алюминия на воздухе, взаимодействие металлов с хлором, серой, сероводородом и др.
- **Электрохимическая** коррозия протекает в растворах, то есть, в основном, при контакте металлов с растворами электролитов, особенно в тех случаях, когда металлы находятся в контакте с менее активными металлами. Скорость коррозии существенно зависит от активности металлов, а также от концентрации и природы примесей в воде. В чистой воде металлы почти не поддаются коррозии, а в контакте с более активными металлами даже в растворах электролитов корродируют.

## Коррозия металлов

- **Причина коррозии металлов**

- Многие металлы, включая железо, находятся в земной коре в виде оксидов. Переход от металла к оксиду – энергетически выгодный процесс, иначе говоря, оксиды более устойчивые соединения, чем металлы. Для того чтобы провести обратный процесс и получить металл из руды, необходимо затратить много энергии, поэтому железо проявляет тенденцию превращаться снова в оксид – как говорят, железо ржавеет. Ржавление – это термин для обозначения коррозии, то есть процесса окисления металлов под действием окружающей среды.
- Круговорот металлов в природе можно изобразить с помощью следующей схемы:



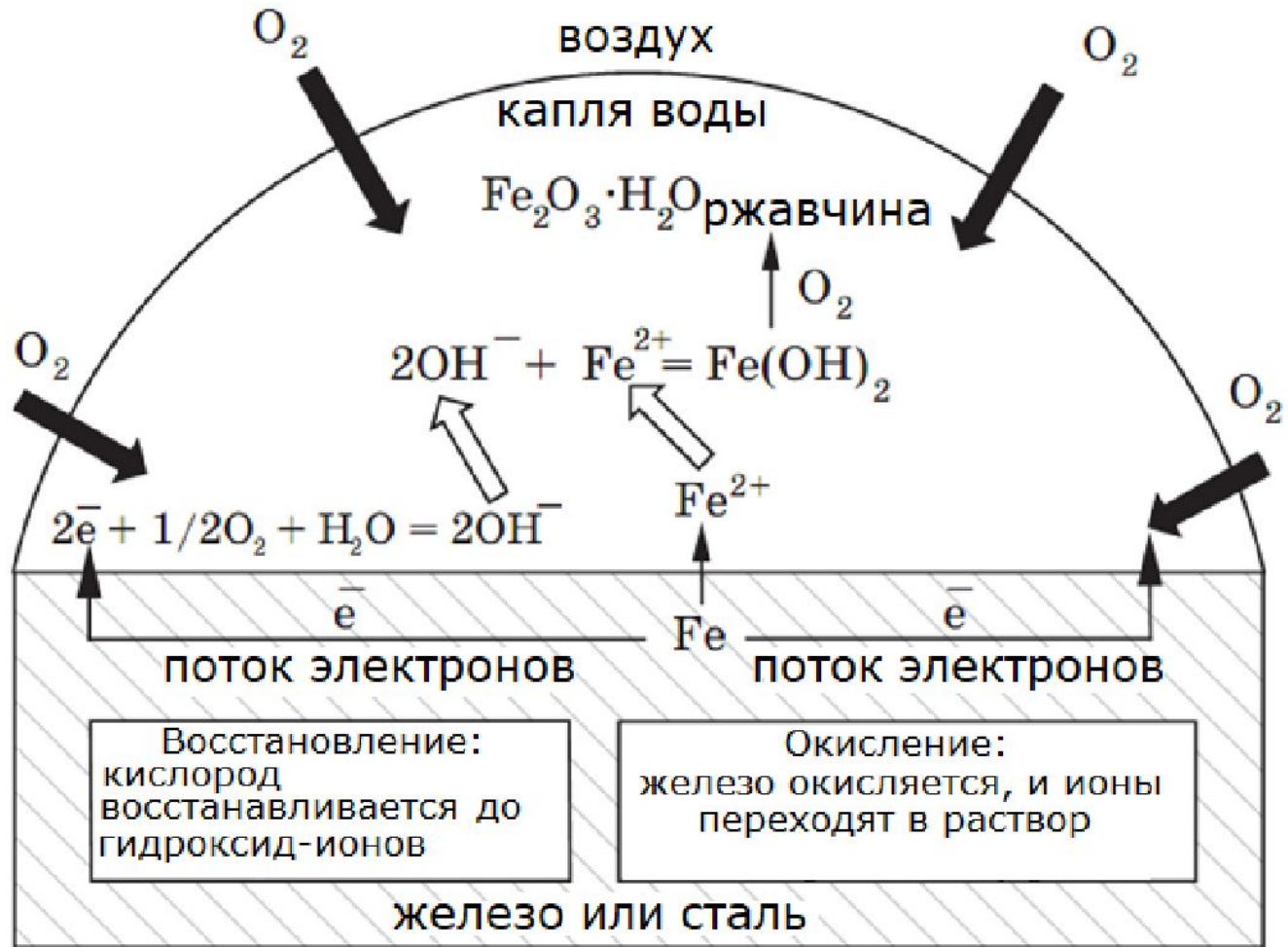
## Коррозия металлов

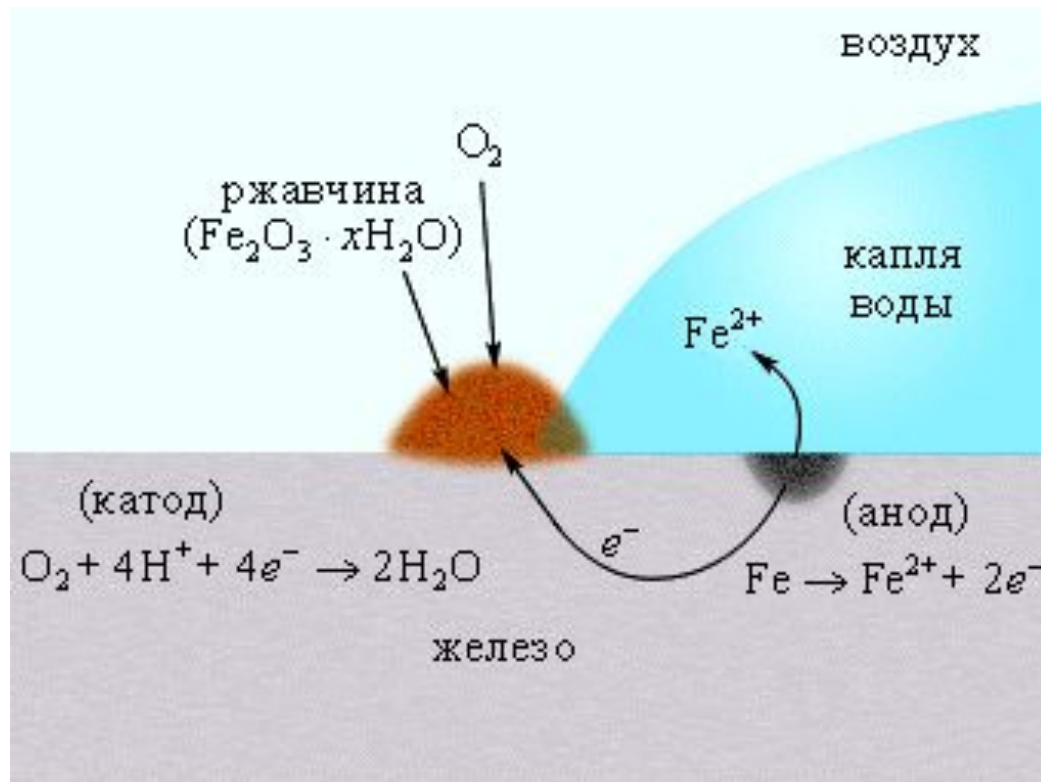
- Металлические изделия ржавеют потому, что сталь, из которой они сделаны, реагирует с кислородом и водой, содержащихся в атмосфере.
- При коррозии черных металлов образуются гидратированные формы оксида железа (III) различного состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .
- Оксид проницаем для воздуха и воды и не образует защитного слоя на поверхности металла. Поэтому коррозия металла продолжается и под слоем образовавшейся ржавчины.
- Когда металлы контактируют с влажным воздухом, они всегда подвергаются коррозии, однако на скорость ржавления влияет очень много факторов.
- Среди них можно назвать следующие:
  - наличие примесей в металле;
  - присутствие кислот или других электролитов в растворах, соприкасающихся с поверхностью металла;
  - кислород, содержащийся в этих растворах.

- **Механизм электрохимической коррозии металлической поверхности**
- В большинстве случаев коррозия представляет собой электрохимический процесс. На поверхности металла образуются электрохимические ячейки, в которых различные участки действуют как области окисления и области восстановления. Ниже приведены две полуреакции окислительно-восстановительного процесса ржавления:
  - $\text{Fe}^0$  (твёрд)  $- 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (раствор),  
 $\text{O}_2$  (газ)  $+ 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  (раствор)
- Суммарное уравнение реакции коррозии железа можно записать так:  
 $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- Схематично процессы, которые происходят на поверхности черных металлов при контакте с водой, можно представить следующим образом:



# Коррозия металлов





Коррозия железа кислородом воздуха, растворенным в воде

## РЖАВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Образование ржавчины, гидратированного оксида железа, — это окислительно-восстановительная реакция. Совместное действие воды и кислорода приводит к окислению металлического железа до железа (II) со степенью окисления +2.



## Коррозия металлов

- Концентрация кислорода, растворенного в капле воды, определяет то, какие области на поверхности металла являются местом восстановления, а какие – местом окисления.
- По краям капли, где концентрация растворенного кислорода выше, кислород восстанавливается до гидроксид-ионов.
- Необходимые для восстановления кислорода электроны перемещаются из центра капли, они высвобождаются при окислении железа, где концентрация растворенного кислорода мала.
- Ионы железа переходят в раствор.
- Освобождающиеся электроны по поверхности металла перемещаются к краям капли.
- Сказанное выше объясняет, почему коррозия в наибольшей степени проявляется в центре капли воды или под слоем краски: это области, в которые поступления кислорода ограничено.
- Здесь образуются так называемые «раковины», в которых железо переходит в раствор.

## Коррозия металлов

- Ржавчина как таковая возникает в результате последовательности вторичных процессов в растворе, куда диффундируют с поверхности металла ионы железа и гидроксид-ионы. Защитный слой на поверхности не образуется.
- Активность протекания реакции восстановления кислорода зависит от кислотности среды, поэтому в кислой среде коррозия ускоряется.
- Любые примесные соли, например, хлорид натрия в брызгах морской воды, способствуют образованию ржавчины, так как увеличивают электропроводность воды.
- Возможно, проблему коррозии никогда не удастся решить полностью, и самое большее, на что можно рассчитывать, – это замедлить ее, но не остановить.

## Коррозия металлов

- **Методы защиты от коррозии**

На сегодня существует несколько способов предотвращения коррозии. Отделение металла от агрессивной среды –

- покраска, смазка маслами, покрытие неактивными металлами или эмалью (I)
- контакт поверхности металлов с более активными металлами (II)
- использование веществ, замедляющих коррозию (ингибиторы коррозии) и сплавов, устойчивых к коррозии (III).

- **I.** Самый простой способ защитить сталь от коррозии – это изолировать металл от атмосферного воздуха. Это можно сделать с помощью масляного, жирового смазывания или нанесения защитного слоя краски.

Сейчас широко применяют покрытия из органических полимеров. Покрытие можно делать разных цветов, и это достаточно гибкое решение проблемы коррозии. Даже беглый взгляд на вещи, которые окружают нас в быту, дает массу примеров такого решения: холодильник, сушилка для посуды, поднос, велосипед и тому подобное.

## Коррозия металлов

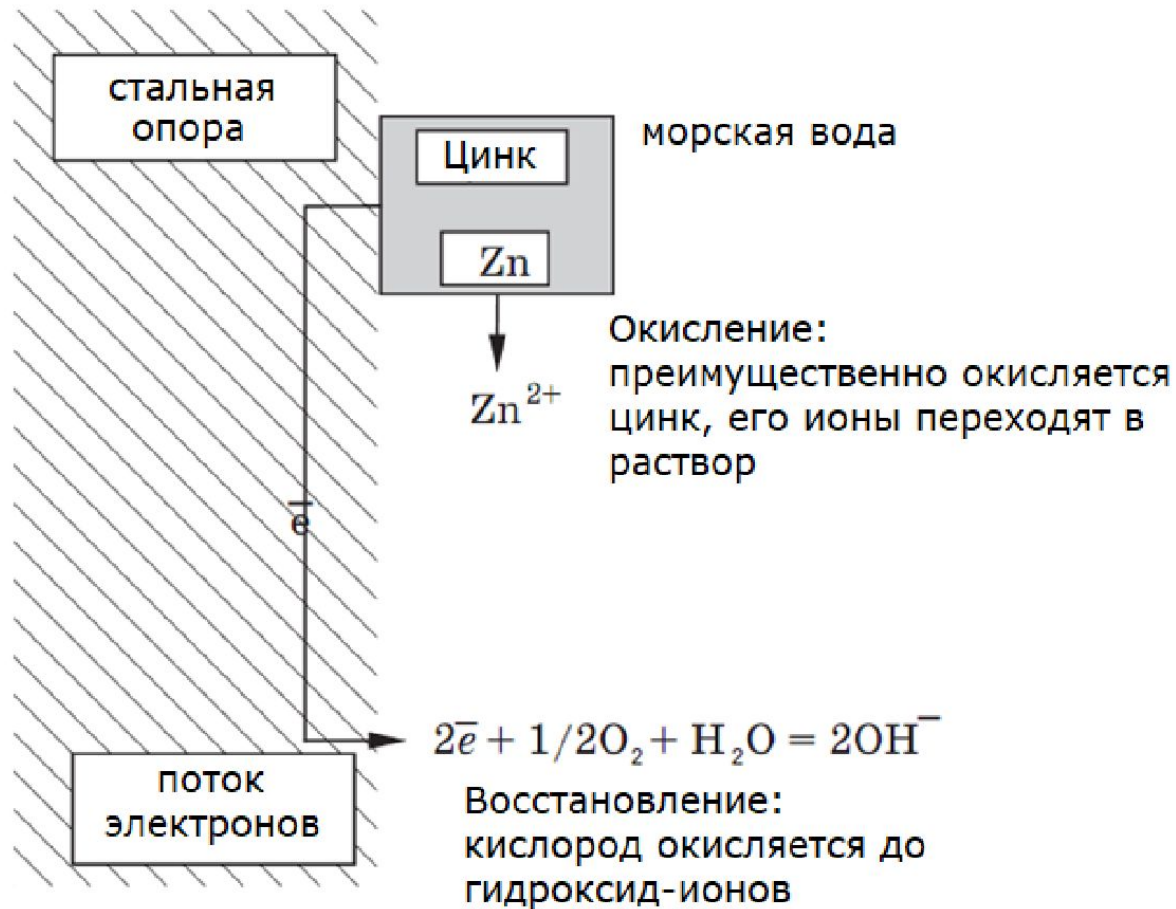
- **II.** Иногда железо покрывают тонким слоем другого металла. Некоторые производители изготавливают кузова автомобилей из стали с гальваническим цинковым покрытием. При такой обработке образуется прочно сцепленный с основой слой  $ZnO$ , и если гальваническое покрытие не повреждено, оно хорошо защищает от ржавчины.  
Даже если такое покрытие имеет недостатки, стальной корпус машины все же защищен от быстрого разрушения, так как в этой системе преимущественно корродирует  $Zn$ , а не железо, поскольку  $Zn$  более активный металл, чем железо. В данном случае  $Zn$  приносят в жертву.
- Одно из первых предложений по использованию протекторных («жертвенных») металлов было сделано в 1824 году для защиты от коррозии металлической обшивки корпусов морских судов. Сегодня цинковые блоки используют для защиты от коррозии нефтедобывающих платформ в море: коррозия с дорогих сложных стальных конструкций переводится на куски металла, которые легко заменить.

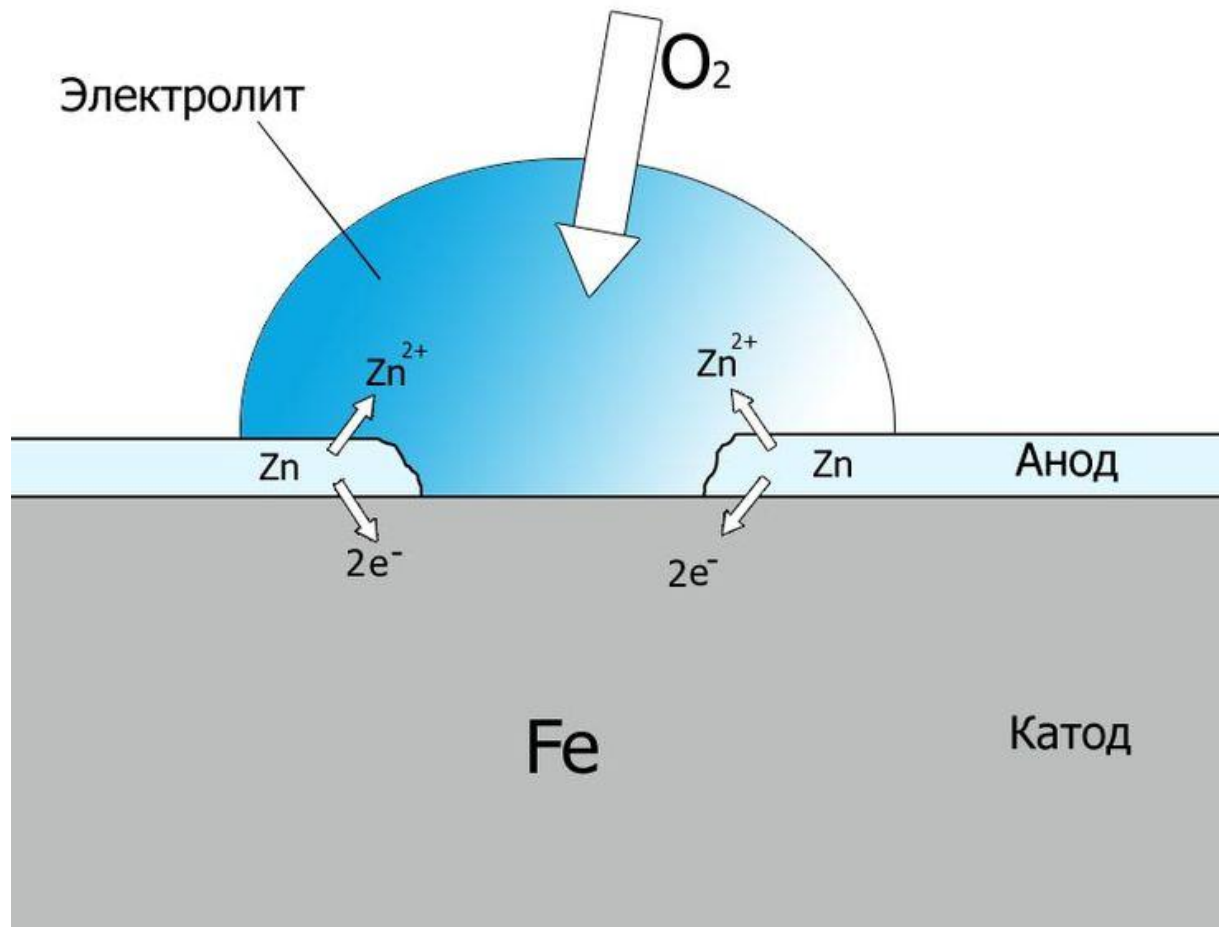
## Коррозия металлов

- **II.**
- В чем же заключается принцип такой защиты? Проиллюстрируем его с помощью схемы.
- Через определенные промежутки вдоль всей опоры, находящейся в море, прикреплены цинковые блоки.
- Поскольку цинк более активный, чем железо (расположен левее в электрохимическом ряду напряжений), то преимущественно окисляется цинк, а железная поверхность преимущественно остается нетронутой. В принципе, любой металл, расположенный левее железа в электрохимическом ряду напряжений, может быть использован для защиты стальных изделий.
- Аналогичный принцип используется для защиты железобетонных конструкций жилых домов, в которых все железные прутья соединены друг с другом и соединяются с куском магния, зарытым в землю.



## Коррозия металлов





Кислородная коррозия оцинкованного железа

## Коррозія металів

- **III.** Очень распространенным решением проблемы защиты от коррозии является использование нержавеющей сталей.
- Многие из стальных изделий, используемых в быту, особенно те, что находятся в постоянном контакте с водой: кухонная посуда, ложки, вилки, ножи, бак стиральной машины и т.д. – изготовлены из нержавеющей стали, которая не требует дополнительной защиты.
- Нержавеющую сталь изобрел в 1913 году химик из Шеффилда Гарри Бриарли. Он исследовал быстрый износ нарезки оружейных стволов и решил попробовать сталь с высоким содержанием хрома, чтобы посмотреть, нельзя ли таким образом продлить жизнь оружия. Обычно при проведении анализа стали образец растворяли в кислоте. Бриарли, проводя такой анализ, столкнулся с неожиданными трудностями. Его сталь, с высоким содержанием хрома, не растворялась. Он также заметил, что оставленные в лаборатории образцы хранили первоначальный блеск. Бриарли сразу же сообразил, что он изобрел сталь, устойчивую к коррозии.

## Коррозия металлов

- Изобретение Гарри Бриарли натолкнулось на некоторые предрассудки. Один из главных производителей металлической посуды в Шеффилде считал саму идею Бриарли «противоречащей природе», а другой заявил, что «устойчивость к коррозии – не такое уж и большое достоинство ножей, которые по своему назначению требуют чистки после каждого использования».
- Сегодня мы воспринимаем как должное то, что посуда сохраняет свой блеск и не поддается воздействию кислот, содержащихся в пище.
- Нержавеющая сталь не поддается коррозии потому, что на ее поверхности образуется пленка оксида хрома (III). В отличие от ржавчины, на этот оксид не действует вода, и он крепко сцеплен с металлической поверхностью. Имея толщину всего несколько нанометров, оксидная пленка, невидимая для невооруженного глаза, не скрывает естественный блеск металла. При этом она непроницаема для воздуха и воды и защищает металл. Более того, если соскрести поверхностную пленку, она быстро восстановится.
- К сожалению, нержавеющая сталь дорога, и мы вынуждены считаться с этим при выборе стали для использования. В современной технике чаще всего используют нержавеющая сталь такого состава: 74% железа, 18% хрома, 8% никеля.

## Коррозия металлов

- Поскольку использование нержавеющей стали не всегда экономически оправдано, как и использование защитных слоев смазок и красок, то сегодня довольно часто используют покрытия железных изделий тонким слоем цинка (оцинкованное железо) или олова (луженые железо). Последнее очень часто используют при изготовлении консервов.
- Метод защиты консервов покрытием внутренней металлической поверхности оловом предложил англичанин Питер Дюранд.
- С такой защитой консервы в течение длительного времени остаются пригодными для еды.
- К сожалению, производство продуктовых консервов и напитков не лишено трудностей. Различные продукты создают внутри банки разную среду, по-разному действующую на металл, что может вызвать коррозию.

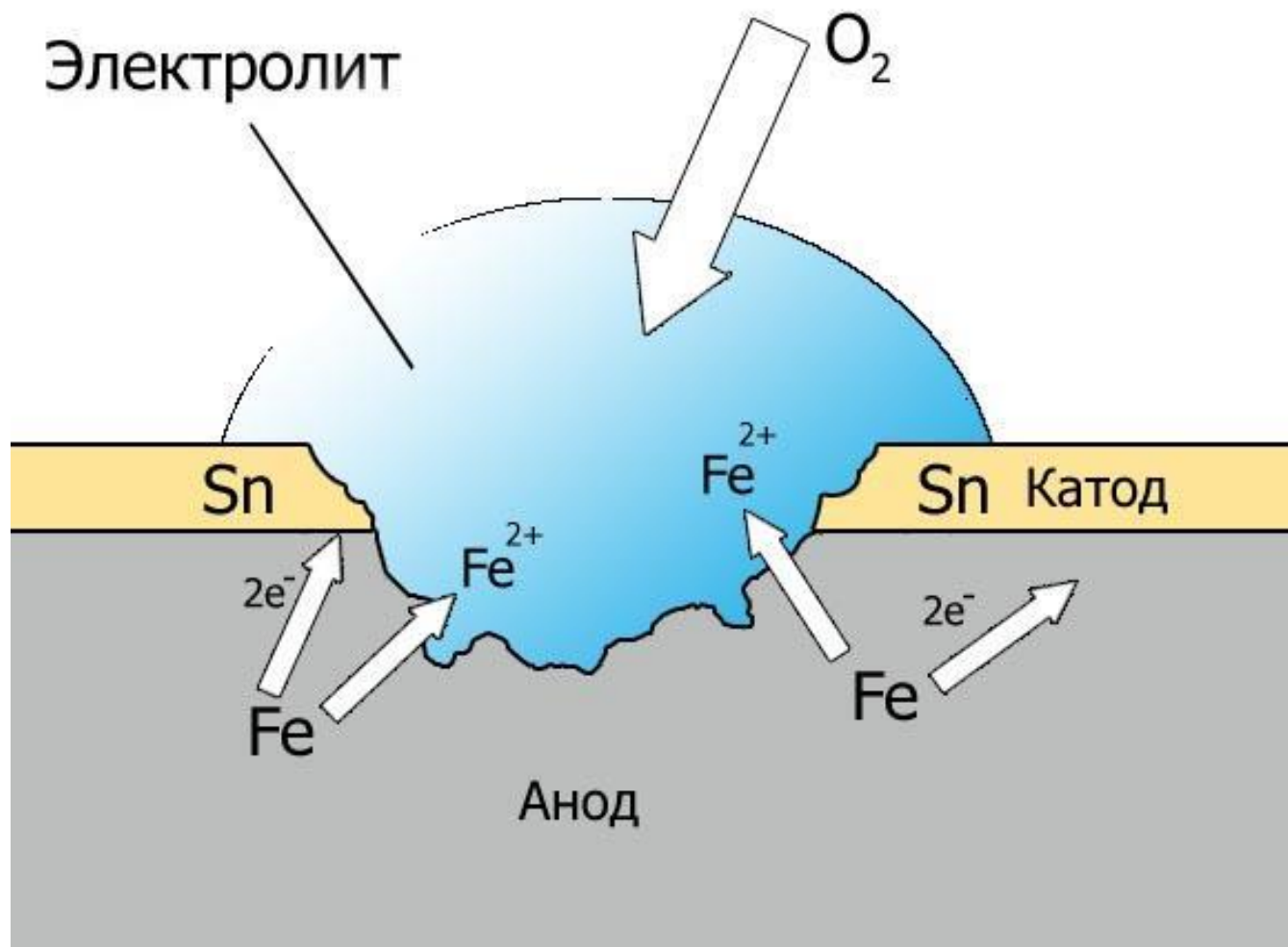


## Коррозия металлов

- В начале XX в. стали выпускать баночное пиво. Однако новый продукт не имел молниеносного успеха, и причиной этого было то, что банки корродировали изнутри. Тонкий слой олова, которым покрывали банки, очень редко получался сплошным. Чаще всего он имел небольшие недостатки. В водном растворе железо окисляется быстрее, чем олово (из-за более высокой активности). Ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  растворялись в пиве и придавали напитку привкус металла, а кроме того, уменьшали его прозрачность. Это снижало популярность баночного пива. Производителям удалось преодолеть эту проблему после того, как они стали покрывать внутренность банок специальным инертным органическим лаком.
- В банках с консервированными фруктами присутствуют органические кислоты, например лимонная кислота. В растворе эти кислоты способствуют связыванию ионов олова  $\text{Sn}^{2+}$  и тем самым увеличивают скорость растворения оловянного покрытия, поэтому в консервированных фруктах (персиках и т.д.) преимущественно корродирует олово. Ионы олова, которые попадают таким образом в пищу, нетоксичны. Они не изменяют существенно вкусовые качества консервированных фруктов, разве что придают им островатый привкус. Однако если такую банку хранить слишком долго, могут возникнуть проблемы. Тонкий слой олова, который окисляется, в конце концов разрушится и под влиянием органических кислот начнет достаточно быстро корродировать железный слой.

## Коррозия металлов

- При наличии дефектов на белой жести процесс коррозии существенно иной, чем оцинкованного железа. Поскольку олово электроположительнее железа, то растворению подвергается железо, а катодом становится олово. В результате при коррозии слой олова сохраняется, а под ним активно корродирует железо.
- Считают, что нанесение олова на поверхность металлов (лужение) было освоено уже в бронзовом веке. Этому способствовала низкая температура плавления олова. В прошлом особенно часто проводили лужение медной и латунной посуды: тазов, котлов, кувшинов, самоваров и др. Продукты коррозии олова безвредны для человека, поэтому луженая посуда широко применялась в быту. В XV в. во многих странах Европы (Германии, Австрии, Голландии, Англии и Франции) широко использовалась столовая посуда, изготовленная из олова. Имеются сведения, что в рудных горах Богемии оловянные ложки, чашки, кувшины, тарелки начали изготавливать уже в XII в.
- Луженое железо до сих пор в больших количествах идет на изготовление тары для хранения пищевых продуктов (консервные банки). Однако в последние годы для этой цели все шире применяется алюминиевая фольга.

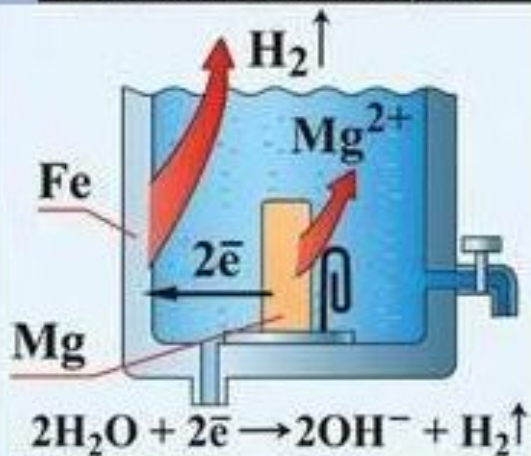


Кислородная коррозия железа, покрытого оловом



# МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

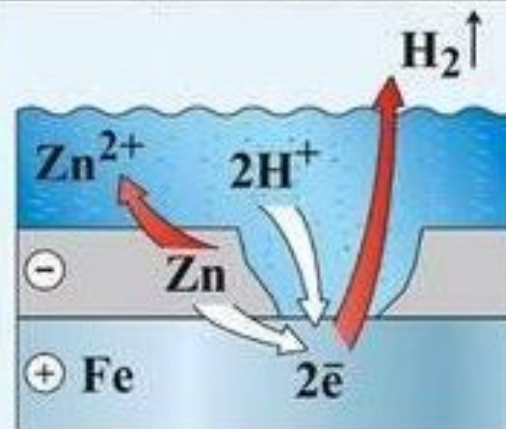
## ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА



## НАНЕСЕНИЕ КРАСКИ ИЛИ ПОЛИМЕРА



## ОЦИНКОВЫВАНИЕ



## АЛИТИРОВАНИЕ



## НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛА



Лужение (Sn)  
 Хромирование (Cr)  
 Никелирование (Ni)  
 Серебрение (Ag)  
 Золочение (Au)

## АЗОТИРОВАНИЕ



## Коррозия металлов

- **Алитирование**, алюминирование – (покрытие) поверхности стальных деталей алюминием для защиты от окисления при высоких температурах (700-900 °С и выше) и сопротивления атмосферной коррозии. Один из методов упрочнения машин и деталей.
- Алитирование проводят в порошкообразных смесях (50 % Al или ферроалюминия, 49 %  $Al_2O_3$  и 1 %  $NH_4Cl$  или 99 % ферроалюминия и 1 %  $NH_4Cl$ ). При 1000 °С и выдержке в течение 8 ч образуется слой в 0,4-0,5 мм, насыщенный алюминием.
- Алитирование выполняется также:
- металлизацией (на поверхность детали наносят слой алюминиевого порошка и после изоляционной обмазки деталь подвергают диффузионному отжигу);
- покраской деталей алюминиевой краской (с последующим диффузионным отжигом в защитной атмосфере);
- погружением в расплав алюминия (с 6-8 % кремния (Si)) при 700-800 °С с последующей выдержкой, при этом концентрация алюминия в поверхностной части слоя составляет от 80 % и выше. Толщина слоя 20-1000 мкм в зависимости от длительности нахождения в расплаве. Твёрдость алитированного слоя (на поверхности) до 500 HV, износостойкость наиболее высокая из всех методов

## Коррозия металлов

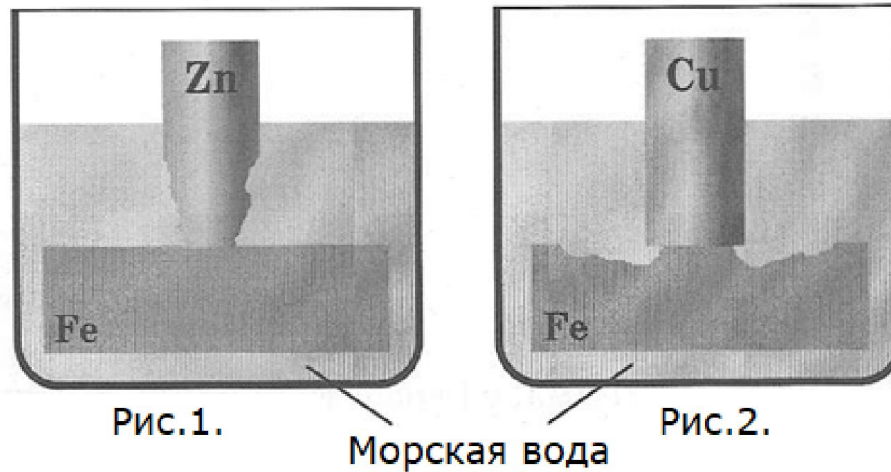
- **Алитирование**
- Алитированный слой обладает лучшим, чем цинковый слой, сопротивлением коррозии в атмосфере и морской воде.
- Для небольших изделий более доступен метод алитирования с помощью газотермического напыления
- Алитирование (алюминирование) применяют при изготовлении клапанов автомобильных двигателей, лопаток и сопел газовых турбин, деталей аппаратуры для крекинга нефти и газа, труб пароперегревателей, печной арматуры, защиты от коррозии металлоконструкций и т.п.
- Алитирование в расплавленном алюминии широко используются вместо горячего цинкования (листы, проволока, трубы, строит, детали).

## Коррозия металлов

- **Азотирование** – это технологический процесс химико-термической обработки, при которой поверхность различных металлов или сплавов насыщают азотом в специальной азотирующей среде.
- Поверхностный слой изделия, насыщенный азотом, имеет в своём составе растворённые нитриды и приобретает повышенную коррозионную стойкость и высочайшую микротвёрдость.
- По микротвёрдости азотирование уступает только борированию, в то же время незначительно превосходя цементацию и нитроцементацию.
- **Металлы и сплавы, подвергаемые азотированию**
- Углеродистые и легированные, конструкционные и инструментальные стали. Высокохромистые чугуны, высокохромистые износостойчивые сплавы, хром. Титан и титановые сплавы. Бериллий, вольфрам, ниобиевые сплавы, порошковые материалы.
- **Назначение азотирования**
- Упрочнение поверхности
- Защита от коррозии
- Повышение усталостной прочности
- Снижение трения

## Коррозия металлов

- **1.** Правильно ли изображен процесс коррозии металлов на рисунках 1 и 2?



- **А** правильно на рис. 1
- **Б** правильно на рис. 2
- **В** правильно на обоих
- **Г** неправильно на обоих
  
- **Правильный ответ: В**

## Коррозия металлов

- **2.** Один из древнейших способов защиты изделий от коррозии – горячее лужение, продуктом которого является белая жечь, используемая для изготовления консервных банок. Какой металл используется для лужения?
- **А.** цинк
- **Б.** никель
- **В.** олово
- **Г.** хром
- **Правильный ответ: В**