

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.

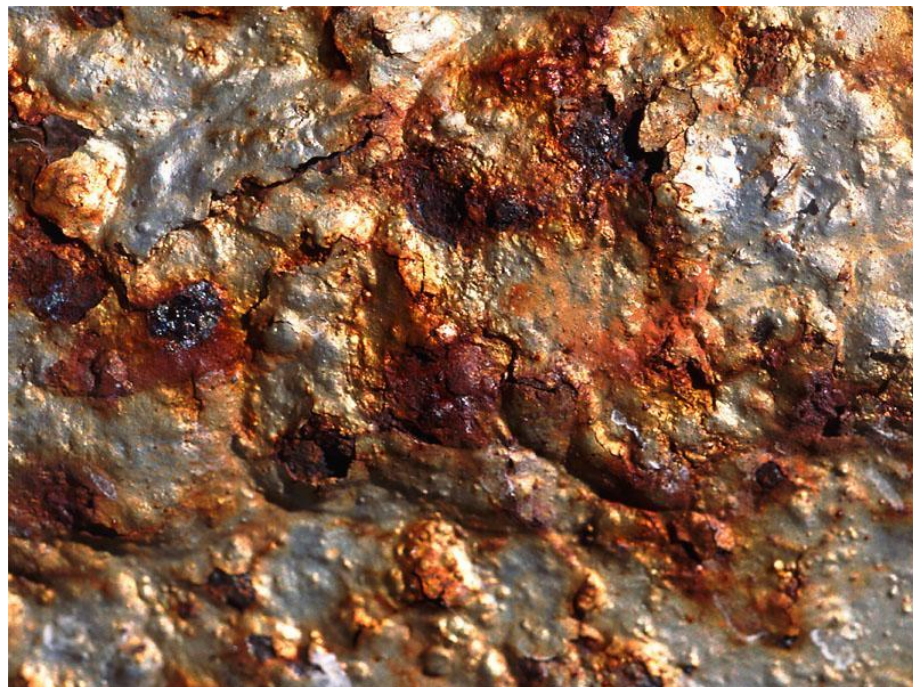
2. Почему нельзя использовать нож из алюминия?

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)



б)

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.

- **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:

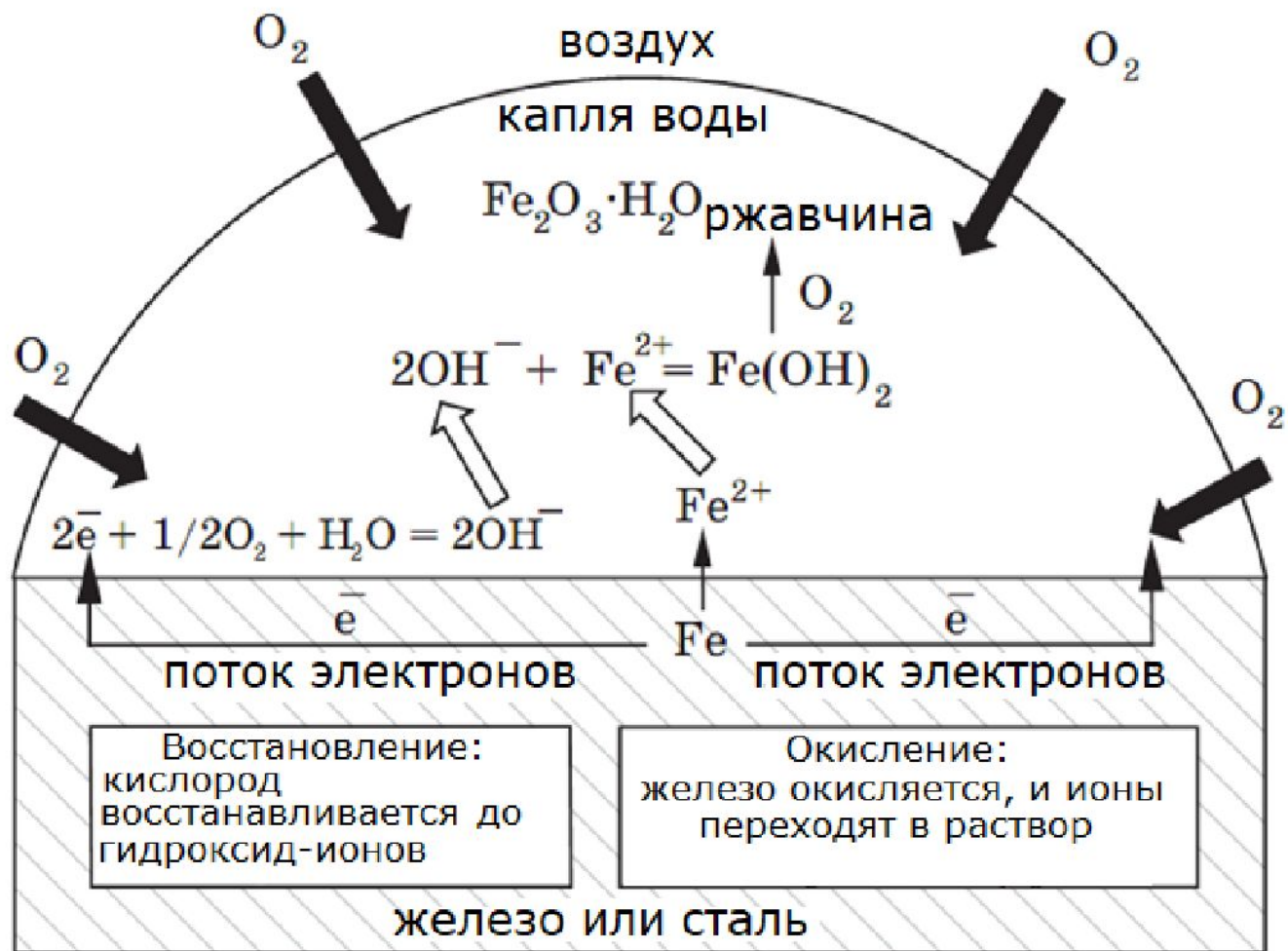


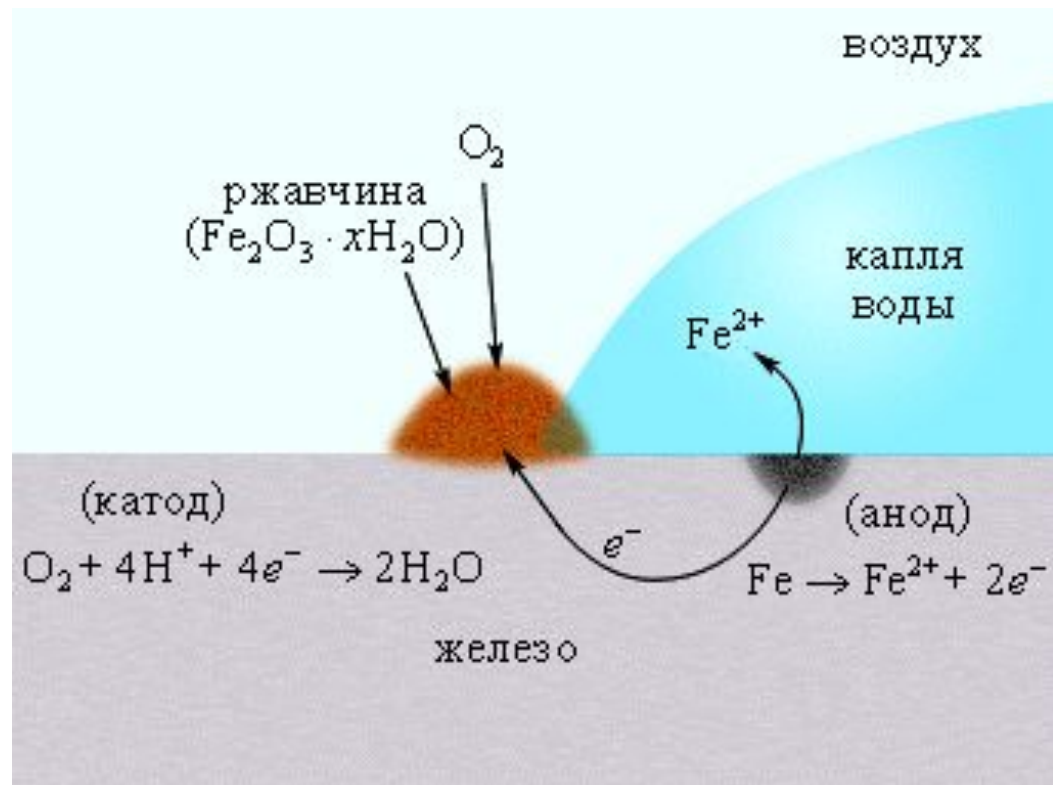
Коррозия металлов

- 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:
 - $\text{Fe}^0 \text{ (твёрд)} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \text{ (раствор)},$
 $\text{O}_2 \text{ (газ)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^- \text{ (раствор)}$
 - Суммарное уравнение реакции коррозии железа можно записать так:
 $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3.$
 - Схематично процессы, которые происходят на поверхности черных металлов при контакте с водой, можно представить следующим образом:

Коррозия металлов

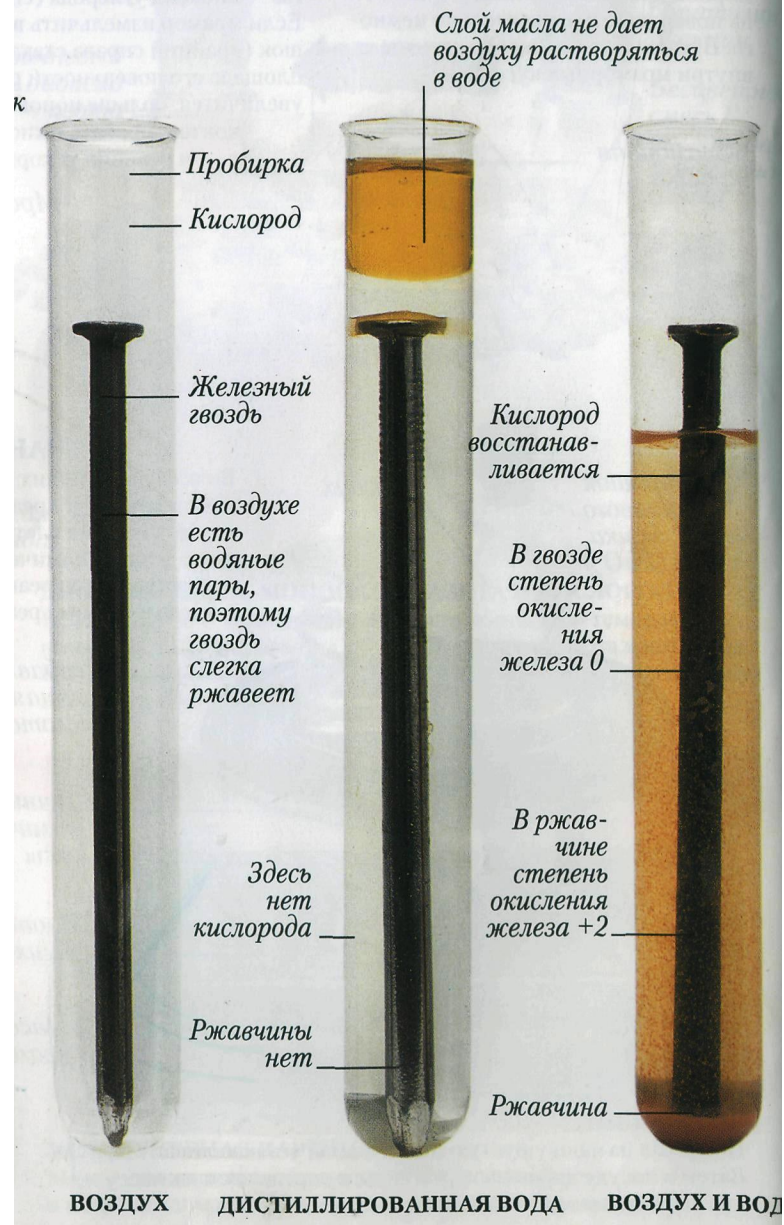




Коррозия железа кислородом воздуха, растворенным в воде

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.

- **Методы защиты от коррозии**

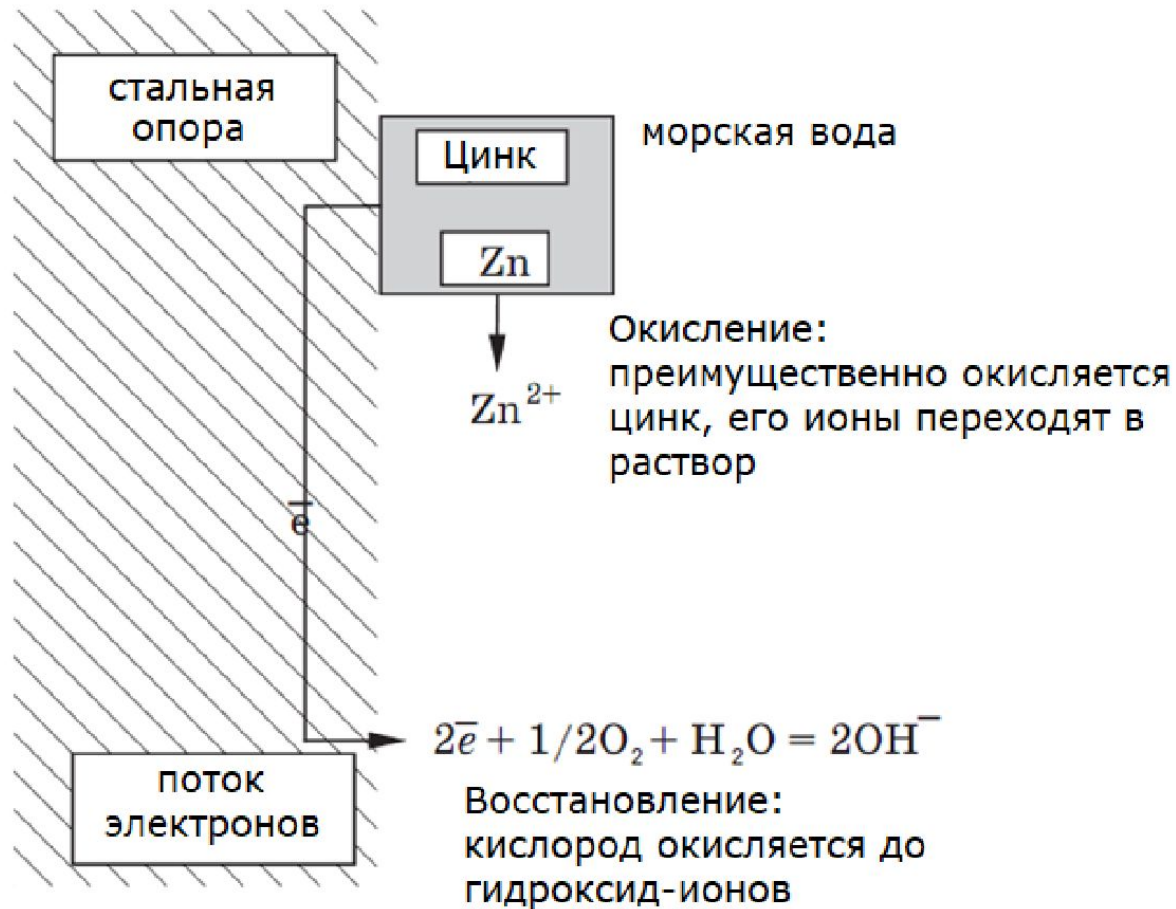
На сегодня существует несколько способов предотвращения коррозии. Отделение металла от агрессивной среды –

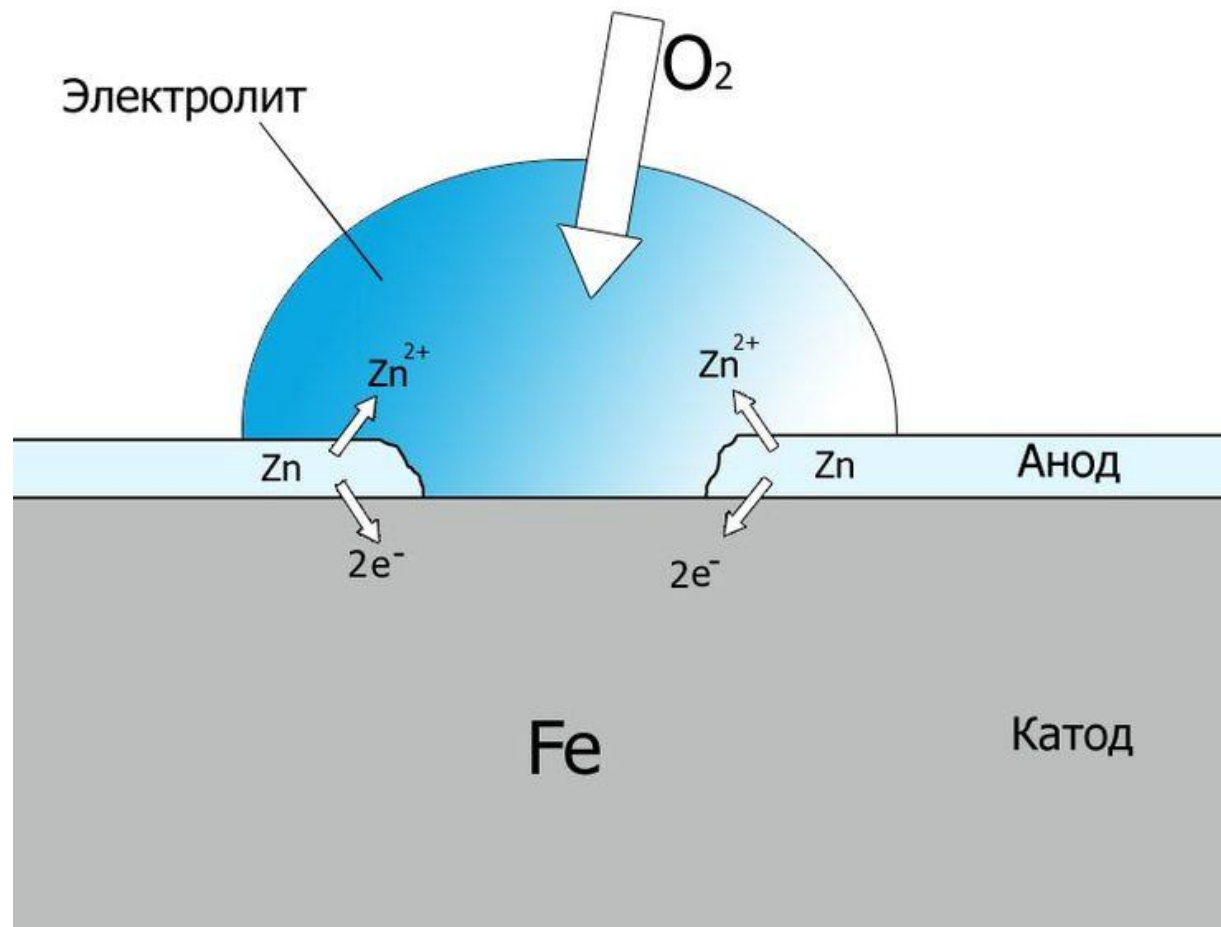
- покраска, смазка маслами, покрытие неактивными металлами или эмалью (I)
 - контакт поверхности металлов с более активными металлами (II)
 - использование веществ, замедляющих коррозию (ингибиторы коррозии) и сплавов, устойчивых к коррозии (III).
-
- **I.** Самый простой способ защитить сталь от коррозии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

- **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.

- **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

- **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.

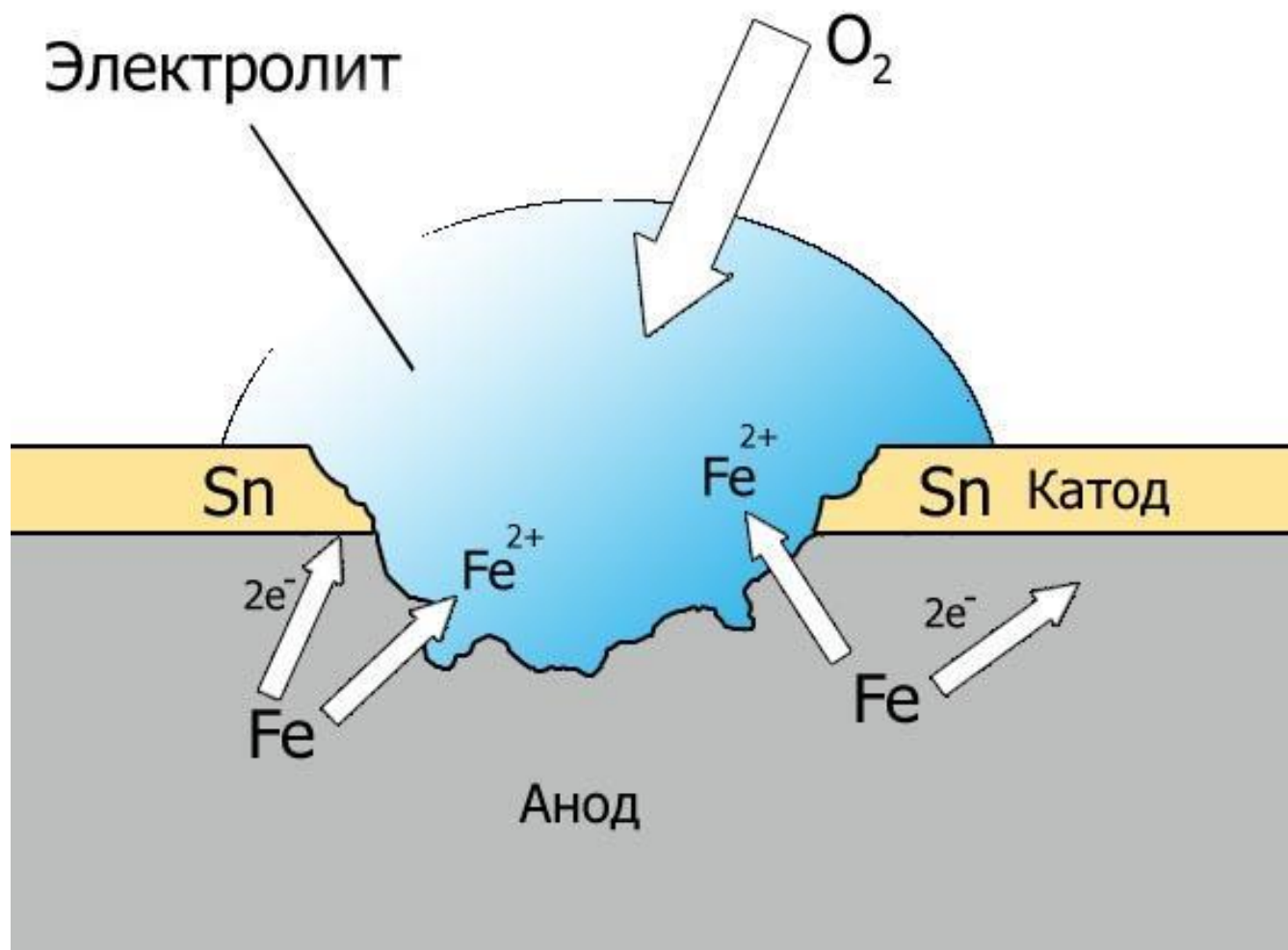


Коррозия металлов

- 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 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 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

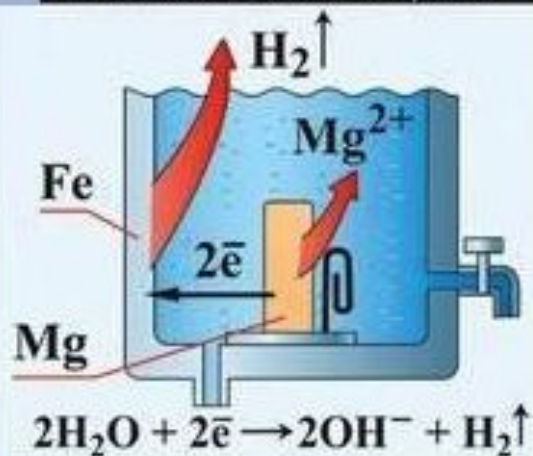
- При наличии дефектов на белой жести процесс коррозии существенно иной, чем оцинкованного железа. Поскольку олово электроположительнее железа, то растворению подвергается железо, а катодом становится олово. В результате при коррозии слой олова сохраняется, а под ним активно корродирует железо.
- Считают, 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

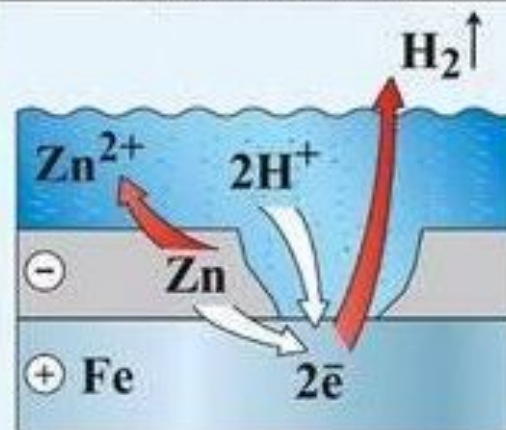
ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА



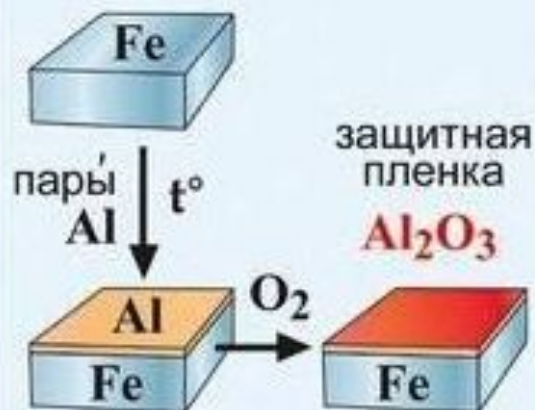
НАНЕСЕНИЕ КРАСКИ ИЛИ ПОЛИМЕРА



ОЦИНКОВЫВАНИЕ



АЛИТИРОВАНИЕ



НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛА



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

АЗОТИРОВАНИЕ



- **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

- **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).

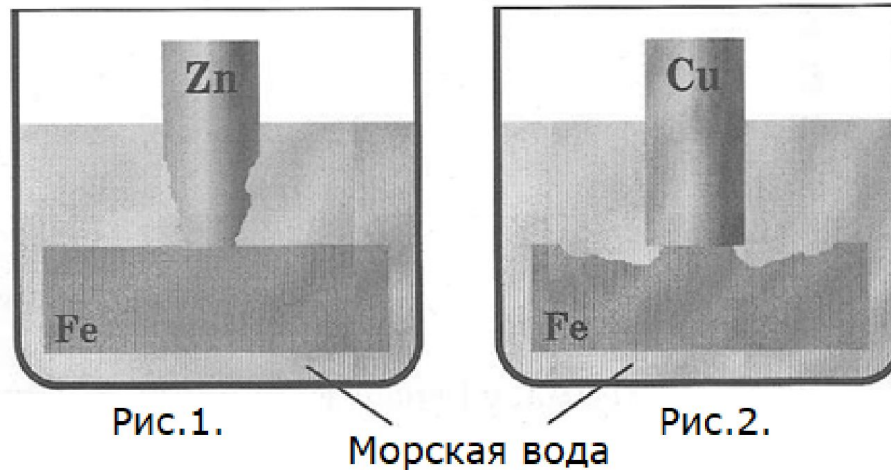
- **Азотирование** – это технологический процесс химико-термической обработки, при которой поверхность различных металлов или сплавов насыщают азотом в специальной азотирующей среде.
- Поверхностный слой изделия, насыщенный азотом, имеет в своём составе растворённые нитриды и приобретает повышенную коррозионную 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 износоустойчивые 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**