

МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ.

Металлы – это вещества, которые обладают в обычных условиях совокупностью характерных (металлических) свойств, таких как металлический блеск, прочность, пластичность, ковкость, высокие электро– и теплопроводность. В отличие от неметаллов, электрическая проводимость металлов возрастает при уменьшении температуры. К металлам обычно относят как простые вещества (собственно металлы), так и сплавы, которые также проявляют металлические свойства.

Для использования металлов в качестве конструкционных материалов важнейшее значение имеет сочетание механических свойств: пластичности и вязкости со значительной прочностью, твёрдостью и упругостью.

Используемые в технике и строительстве металлы подразделяют на чёрные и цветные. К чёрным металлам относят железо (Fe) и сплавы на его основе: сталь, чугун и ферросплавы. Сталь и чугун – это сплавы железа с углеродом. Чугуном называют сплав, содержащий более 2,14 % углерода, сталью – меньше 2,14 % углерода. Ферросплавы (специальные чугуны) имеют в своем составе повышенное содержание элементов: ферросилиций содержит 9–13 % кремния (Si), ферромарганец – 10–25 % марганца (Mn) и т.д. На долю чёрных приходится около 94% получаемых в мире металлов.

Все остальные металлы и сплавы на их основе относят к цветным металлам. Из цветных металлов наибольшее значение в промышленности имеют алюминий (Al), медь (Cu), цинк (Zn), олово (Sn), титан (Ti), хром (Cr), никель (Ni), марганец (Mn). Так как стоимость цветных металлов достаточно высока, то в тех случаях, когда это возможно, вместо них стараются использовать чёрные металлы или неметаллические материалы.

В промышленности и строительстве металлы в чистом виде практически не используют. Обычно применяют сплавы металлов, которых к настоящему времени существует тысячи видов. Это объясняется тем, что многие

свойства сплавов (твёрдость, прочность, коррозионная стойкость и т.п.) превышают аналогичные свойства составляющих их чистых металлов.

Металлические сплавы – это однородные системы, состоящие из нескольких металлов (иногда и неметаллов) с характерными металлическими свойствами. Изменяя состав сплавов (соотношение и вид образующих их компонентов) можно в значительной степени изменять их свойства и таким образом создавать специальные сплавы с совокупностью необходимых свойств. Металлы (или неметаллы), вводимые в состав сплава для улучшения его свойств, называют *легирующими*, а процесс изменения свойств сплава – *легированием*.

Сплавы состоят из множества мелких ($10^{-3} - 10^{-7}$ м), по-разному ориентированных друг относительно друга кристаллов, называемых *кристаллитами* или *зёрнами*.

Различают следующие виды сплавов:

1. Твёрдый сплав представляет собой механическую смесь кристаллитов, каждый из которых содержит только один из металлов. Такие сплавы образуются при больших различиях свойств металлов, входящих в сплав (рис. 1).

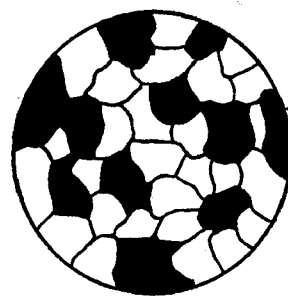


Рис. 1. Микроструктура твёрдого сплава, представляющего собой механическую смесь двух металлов

2. При сходстве свойств металлов, входящих в состав сплава, образуются твёрдые растворы металлов друг в друге. При этом атомы одного металла либо внедряются во внутреннее пространство кристаллической решетки другого металла, либо замещают его атомы в кристаллической решётке, образуя соответственно твёрдые растворы внедрения и твёрдые растворы замещения (рис.2).

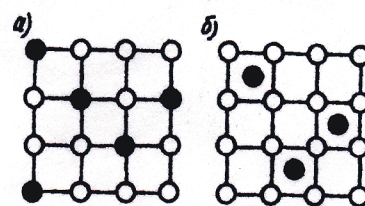


Рис. 2. Твёрдые растворы замещения (а) и твёрдые растворы внедрения (б).

Различают сплавы с неограниченной взаимной растворимостью металлов в твёрдом состоянии, и с ограниченной растворимостью. В последнем случае структура сплава не является однородной.

3. Твёрдые сплавы могут представлять собой химические соединения металлов друг с другом, которые называют *интерметаллическими* соединениями.

Фазой называют однородную по химическому составу и свойствами часть системы, отделенную от остальных частей (фаз) поверхностью раздела. На поверхности раздела свойства системы резко изменяются.

Правило фаз связывает число фаз, находящихся в равновесной системе, с числом компонентов системы, числом её степеней свободы и числом внешних параметров, определяющих состояние системы.

Соотношение: $C = K - \Phi + 2$ называют **правилом фаз Гиббса**.

C – число степеней свободы, или *вариантность системы*. Величина C показывает число параметров состояния системы (температура, давление, концентрации веществ), при изменении которых независимо друг от друга, число фаз не меняется.

K – число компонентов системы. Это наименьшее число исходных веществ, достаточное для образования всех фаз данной системы.

Φ – число фаз в системе при данных условиях.

Правило Гиббса формулируется следующим образом: ***Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу компонентов системы минус число фаз плюс два.***

Металлы являются нелетучими, поэтому состав сплава не зависит от давления. В связи с этим для сплавов используется уравнение Гиббса в упрощенной форме: $C = K - \Phi + 1$.

При равномерном охлаждении системы, в которой не происходит никаких фазовых превращений, изменение её температуры также происходит

равномерно. В этом случае графиком зависимости температуры от времени, является плавная кривая линия, называемая кривой охлаждения.

Фазовые превращения в сплавах, например кристаллизация или переход металла в твёрдом состоянии из одной кристаллической модификации в другую всегда сопровождаются некоторыми тепловыми эффектами. Выделяющаяся при фазовых превращениях теплота компенсирует потерю теплоты при охлаждении, и температура сплава остается постоянной до тех пор, пока не закончится превращение. В этом случае на кривой охлаждения сплава появляется выраженный горизонтальный участок.

По кривым охлаждения строятся *диаграммы состояния*, которые дают наглядное представление о фазовом составе системы при различных температурах. Знание диаграмм состояния позволяет выбирать оптимальные температуры для термической обработки сплава и его использования.

Наиболее широкое применение в строительстве находят сплавы на основе железа – **чугун и сталь**.

Чугун содержит около 93 % железа, от 2,14 до 5 % углерода и небольшие примеси кремния (0,5–4 %), марганца (1–3 %), фосфора (0,02–2,5 %) и серы (0,005–0,08 %).

В зависимости от условий охлаждения при получении, различают два вида чугуна: белый и серый. При быстром охлаждении образуется **белый чугун**, в котором углерод содержится в виде карбида железа – **цементита** Fe_3C . Он обладает высокой твёрдостью, но хрупок, поэтому в основном его перерабатывают в сталь, и называют *передельным*. При медленном охлаждении жидкого чугуна углерод выделяется в виде *графита*, образующийся при этом чугун имеет серый цвет, потому называется **серым чугуном**.

Чугун используют в основном для получения стали. На это расходуется примерно 80–85 % всего чугуна. В то же время чугун – наиболее распространённый литейный сплав.

Сталь является основой промышленного производства и строительства. Сталь по сравнению с чугуном имеет лучшие механические свойства. По химическому составу стали делят на *углеродистые и легированные*. Содержание углерода (C) в составе стали меньше 2,14 %.

В *углеродистых сталях*, кроме углерода, обычно содержится до 0,7% марганца (Mn), 0,4% кремния (Si), 0,04% серы (S) и 0,035% фосфора (P). Высокоуглеродистые стали содержат более 0,6% углерода (C); среднеуглеродистые 0,25 – 0,6% C и низкоуглеродистые – менее 0,25% C.

Строительные стали содержат до 0,3% углерода (C), машиностроительные 0,025 – 0,5%, пружинные 0,5 – 0,8% , инструментальные 0,7 – 1,3% углерода. С увеличением содержания углерода повышается твёрдость, прочность, улучшается обработка резанием, но снижается пластичность стали и одновременно ухудшается свариваемость.

Сера и фосфор являются вредными примесями. Сера ухудшает пластичность и вязкость, придает стали хрупкость при высоких температурах. Чем меньше содержание серы в стали, тем она качественнее. Фосфор также ухудшает пластичность и вязкость стали, и вызывает хладноломкость, то есть склонность к образованию трещин при температурах ниже 20⁰.

Марганец нейтрализует вредное влияние серы. Он растворяется в кристаллитах железа (**феррите**) и цементите (**Fe₃C**), и повышает прочность стали. Содержание кремния также повышает прочность стали.

Для изготовления строительной арматуры, металлоконструкций для мостов обычно применяют низкоуглеродистые стали. Листовую низкоуглеродистую сталь используют для изготовления резервуаров, трубопроводов и других изделий. Она хорошо сваривается, имеет высокую ударную вязкость, малочувствительна к концентрации напряжений.

Легированные стали подразделяются на низколегированные с общим содержанием легирующих добавок до 2,5%, среднелегированные – от 2,5 до 10 % и высоколегированные – выше 10%. В качестве легирующих добавок

чаще всего применяют Ni, Cr, Mn, Si, W, Mo, Ti, V, Co. Сталь может содержать одновременно несколько легирующих металлов.

Низколегированные строительные стали обладают высокой пластичностью и ударной вязкостью. Низколегированные стали широко применяют в строительстве для изготовления различных сварных и клёпанных конструкций, для армирования железобетонных изделий.

Из *цветных металлов* наиболее широкое применение в строительстве находят сплавы на основе алюминия и меди.

Алюминий (Al) – лёгкий (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$) серебристо-белый металл с температурой плавления 657^0 . Алюминий на воздухе моментально покрывается очень тонкой и прочной оксидной пленкой Al_2O_3 , защищающей металл от дальнейшего окисления и действия воды. Вода не действует на алюминий даже при повышенной температуре. Поэтому он устойчив к атмосферной коррозии. Однако алюминий разрушается и щелочами, и кислотами.

По объёму производства алюминий занимает второе место среди металлов, после железа. В строительстве и машиностроении используется около половины получаемого алюминия.

В чистом виде алюминий применяют для изготовления фольги, проволоки, порошка. Алюминиевую фольгу (альфоль) используют в качестве эффективного утеплителя (для отражения тепловых лучей), или декоративного материала. Проволоку используют для изготовления электрических проводов, алюминиевый порошок – в качестве наполнителя в красках или газообразователя при изготовлении ячеистых бетонов. Чистый алюминий из-за невысокой прочности в строительстве в качестве конструкционного материала практически не используют. В этих целях обычно применяют сплавы алюминия.

Алюминиевые сплавы сохраняют легкость (плотность до $3,0 \text{ г/см}^3$), коррозионную стойкость и пластичность при низких температурах. При этом прочность некоторых марок алюминиевых сплавов сопоставима с прочно-

стью сталей. Сплавы легко обрабатываются резанием и свариваются контактной сваркой.

Недостатками алюминиевых сплавов являются сравнительно низкий модуль упругости, высокий коэффициент линейного расширения и относительная сложность соединения элементов конструкций.

В зависимости от состава алюминиевые сплавы делят на: силумины (Al – Si); магналии (Al – Mg); дюралюмины (Al – Cu – Mg); авиали (Al – Mg – Si), и более сложные (многокомпонентные) сплавы с улучшенными свойствами: высокопрочные (Al – Zn – Mg – Cu, Al – Cu – Li, или Al – Cu – Mg – Li), жаропрочные (Al – Cu – Mn или Al – Cu – Mg – Fe – Ni), коррозионно-стойкие (для работы в морской воде и агрессивных средах). Для производства таких сплавов в качестве легирующих металлов используют хром, цирконий, цинк, никель, литий и др.

Для изготовления строительных изделий из алюминиевых сплавов наиболее широко применяются сплавы с магнием, медью, кремнием, марганцем.

По способу обработки алюминиевые сплавы делят на *литейные* и *деформируемые*.

Литейные сплавы используют для получения изделий методами литья в различные формы. Наиболее распространенными *литейными* *алюминиевыми* *сплавами* являются сплавы с кремнием или магнием – *силумины* или *магналии*.

В частности, литейный сплав с содержанием магния 9,5 – 11,5%, применяют в строительных конструкциях, успешно заменяя аналогичные стальные изделия.

Деформируемые сплавы подвергают горячей и холодной обработке давлением: прессованию, штамповке, ковке, прокатке. Так получают листы, профили, проволоку, прутки и т.д.

Алюминиевые деформируемые сплавы подразделяют на сплавы: не упрочняемые и упрочняемые термической обработкой.

Высокопрочные термически не упрочняемые сплавы Al – Mg – Mn могут содержать 2 – 7% магния и 1,0 – 1,6% марганца. Их упрочняют деформацией в холодном состоянии.

В строительстве термически не упрочняемые алюминиевые сплавы применяют как для изготовления несущих конструкций (балки, арки, фермы, рамы), так и для малонагруженных и ненагруженных элементов (дверные и оконные переплёты, стеновые панели, арматурные детали).

Деформируемые сплавы, упрочняемые термической обработкой, приобретают высокие механические свойства и коррозионную стойкость только в результате термической обработки.

Наиболее широко распространенными из них являются дюралюмины Al – Cu – Mg (содержание меди: 2,2 – 5,2 %; магния 0,4 – 2,4 %), содержащие также небольшие количества марганца (0,3 – 0,9 %). В результате термообработки прочность дюралюмина повышается до прочности среднеуглеродистых сталей. Дюралюмин широко применяется в строительстве, в авиационной и ракетной промышленности.

Медь (Cu) – мягкий, пластичный, ковкий металл красно–розового цвета с характерным металлическим блеском, плотностью 8,92 г/см³, температурой плавления 1083⁰.

Чистую медь в качестве конструкционного материала применяют редко, вследствие недостаточной прочности. Более 30% меди применяют в виде сплавов, важнейшие из которых – бронзы, латуни, томпаки.

Сплавы меди с цинком называют *латунями* или *томпаками*. Томпаки содержат до 10 % цинка, латуни – более 20% цинка. Латуни, по сравнению с чистой медью, являются более прочными и твёрдыми, более устойчивыми к коррозии. Максимальной прочностью обладают латуни, содержащие 42–45% цинка, наибольшей пластичностью обладают латуни с содержанием цинка 30 – 32 %.

Дополнительное легирование латуни с использованием алюминия, марганца, олова, никеля или кремния позволяет получить специальные марки латуни, не уступающие по прочности среднеуглеродистой стали.

Латуни делят на *деформируемые* и *литейные*. Применяют латуни для изготовления арматуры, труб, проволоки, втулок, подшипников; фольги и т.д.

Бронзы – сплавы меди с различными металлами (кроме цинка и никеля), чаще всего – с оловом, бериллием, алюминием. Бронзы превосходят чистую медь по прочности и коррозионной стойкости. Для многих бронз характерны высокие прочность, износостойкость, упругость, ударная вязкость, антифрикционные свойства.

Оловянная бронза – это древнейший из сплавов, полученных людьми. Однако специальные (не содержащие олова) бронзы имеют лучшие механические свойства, дешевле и находят широкое применение. Так алюминиевые бронзы (содержат 4 – 11,5% Al) обладают повышенной коррозионной стойкостью; бериллиевые бронзы (содержат от 1,6 до 2,2% Be) имеют высокую прочность и стойкость к коррозии, хорошую пластичность и антифрикционные свойства.

Различные бронзы широко используют для изготовления сантехнической арматуры, пружин, труб, различных изделий бытового назначения, колоколов, монет и т.д..

Коррозия металлов.

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды.

Основные разновидности коррозии по видам причиняемых коррозионных разрушений представлены на **рис. 3**:

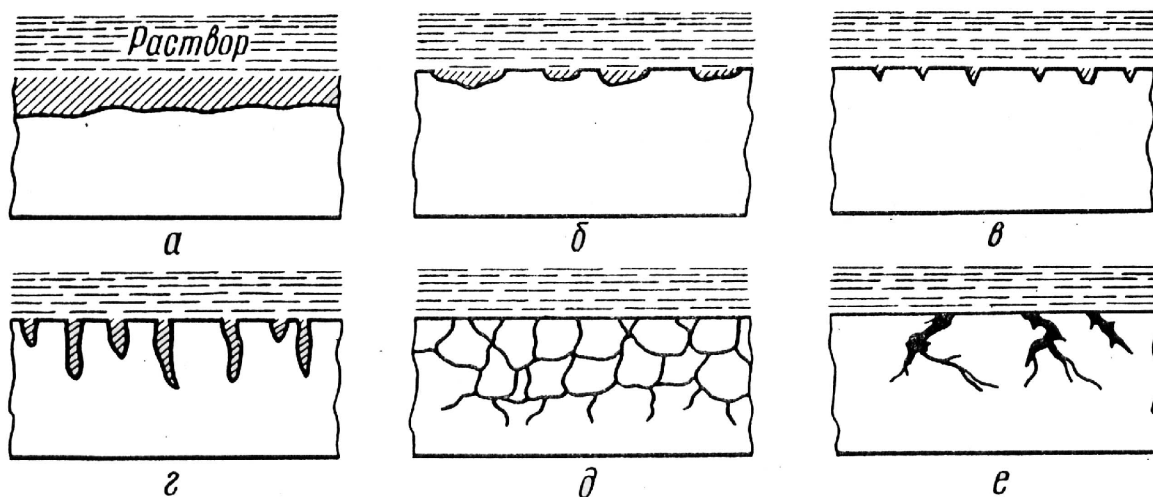
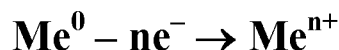


Рис. 3. Виды коррозионных разрушений: а – сплошная; б – очаговая; в – точечная; г – питтинговая; д – межкристаллитная; е – растрескивающая.

С химической точки зрения, разрушение металла (то есть потеря им своих исходных физических свойств), заключается в его окислении:



Лёгкость, с которой металл отдаёт свои электроны при окислении, уменьшается с увеличением величины его потенциала (E). Стандартные значения потенциалов (E^0) распространённых металлов приведены в ряде напряжений металлов:

Ряд напряжений металлов (E^0 , Вольт)

<i>Li</i>	<i>K</i>	<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Be</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>
-3,04	-2,92	-2,91	-2,89	-2,87	-2,71	-2,38	-1,85	-1,66	-1,63	-1,18	-0,91	-0,76
Li^+	K^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Be^{2+}	Al^{3+}	Ti^{2+}	Mn^{2+}	Cr^{2+}	Zn^{2+}
<i>Fe</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	H	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Hg</i>	<i>Pt</i>	<i>Au</i>	
-0,44	-0,40	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	0,34	0,80	0,85	1,20	1,50	
Fe^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	H⁺	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pt^{2+}	Au^{3+}	

Таким образом, коррозия представляет собой окислительно-восстановительный процесс, происходящий на поверхности металла.

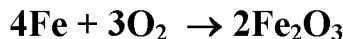
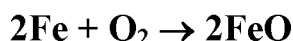
В зависимости от механизма процесса, протекающего при разрушении металла, принято классифицировать коррозию металлов на *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия.

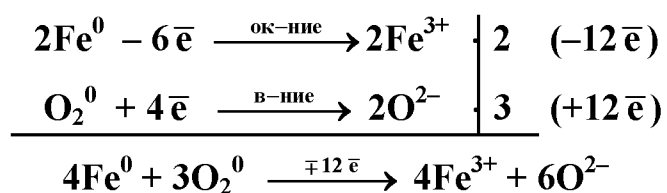
При химической коррозии происходит окисление металла молекулами или ионами окислителя при их непосредственном контакте.

Химическая коррозия металлов, как правило, происходит в атмосфере сухих газов (при высокой температуре) или в растворах неэлектролитов.

Распространённым случаем газовой коррозии является окисление металлов в атмосфере, содержащей кислород. Например, при окислении железа при высоких температурах протекают следующие химические реакции:

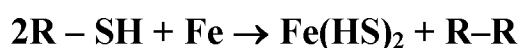


Для последней реакции, к примеру, процессы окисления – восстановления можно описать следующими электронными уравнениями:

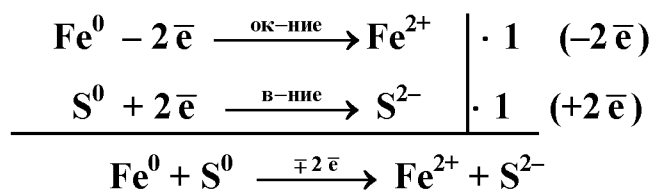


Химическая коррозия происходит в агрессивных средах, не обладающих электропроводностью.

Примеси серосодержащих компонентов (элементарная сера, сероводород, тиофены, меркаптаны), содержащихся в нефти и продуктах её переработки, используемых в качестве топлива, обладают повышенной коррозионной активностью. Эти вещества при высоких температурах (при сгорании топлива) взаимодействуют с металлами, например с железом:

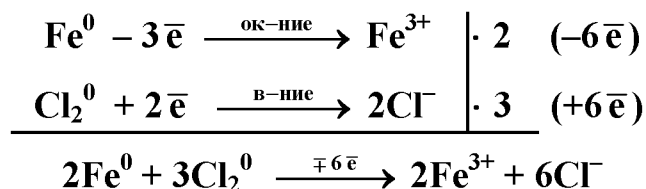
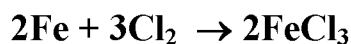


или:



– и в этом случае передача электронов от восстановителя (железа) окислителю (сере) происходит в точке их контакта.

Газообразные агрессивные вещества, образующиеся в ходе различных процессов химических производств, нефтепереработки, металлургии и т.д. (хлор, сернистый газ, хлороводород, сероводород и другие), вызывают газовую химическую коррозию металлов, например:



Электрохимическая коррозия.

В природных условиях в большинстве случаев коррозия металлов протекает по электрохимическому механизму. При этом разрушение металлов может происходить на воздухе, в растворах электролитов, в почве, в морской и пресной воде, в бетоне и т.д.

Сущность электрохимического механизма коррозии металлов заключается в том, что атомы окисляющегося металла и частицы окислителя не находятся в непосредственном контакте друг с другом, а передача электронов от атома металла к окислителю происходит через металл, или поверхность контакта разных металлов.

На любой металлической поверхности есть точки или участки неодинакового потенциала. Это анодные и катодные участки: $E_{\text{анод}}^0 < E_{\text{катод}}^0$. Анодные участки – места коррозии (так как именно на аноде всегда происходит процесс окисления). На катоде восстанавливаются ионы или молекулы, со-

держатся в электролите. То есть, в основе электрохимической коррозии лежит функционирование самопроизвольно возникающих гальванических пар за счет разности потенциалов на различных участках металлической конструкции.

Необходимым условием электрохимической коррозии является наличие контакта металла с электропроводной жидкостью, которой может быть раствор электролита, вода в природе, в трубах или аппаратах, или даже тонкая плёнка влаги на поверхности металла во влажном воздухе.

Основные случаи электрохимической коррозии.

1) коррозия при непосредственном контакте различных металлов.

Рассмотрим коррозию железа, находящегося в контакте с медью в кислой среде, например, водном растворе HCl (рис. 4). В образующемся гальваническом элементе, анодом является железо ($E^{\circ}_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ В}$) а катодом – медь ($E^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ В}$), так как $E^{\circ}_{\text{анода}} < E^{\circ}_{\text{катода}}$.

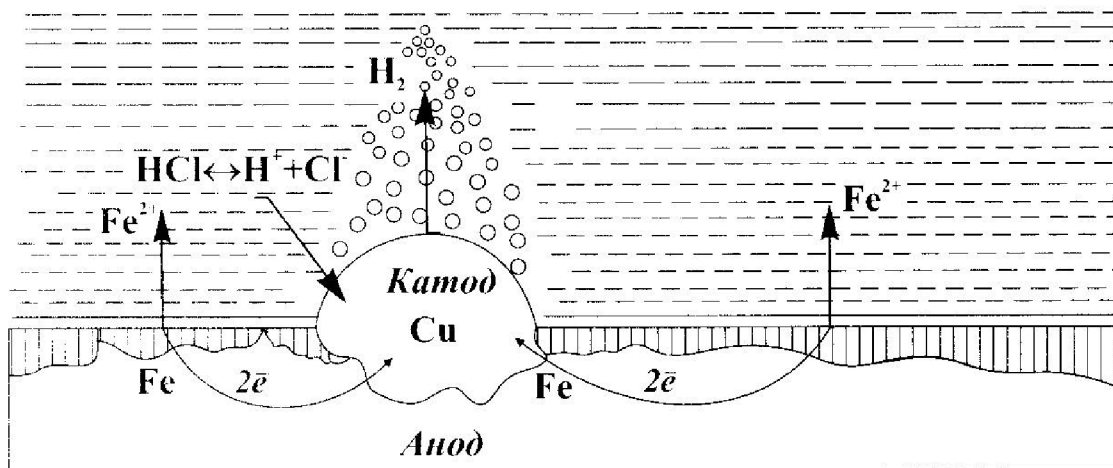
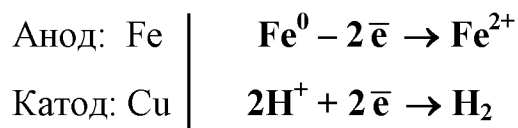
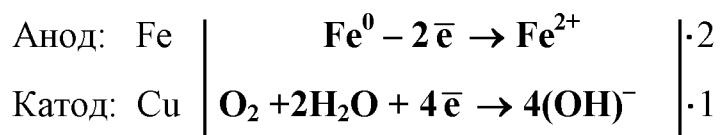


Рис. 4. Коррозии железа при контакте с медью в кислой среде ($\text{pH} < 7$)

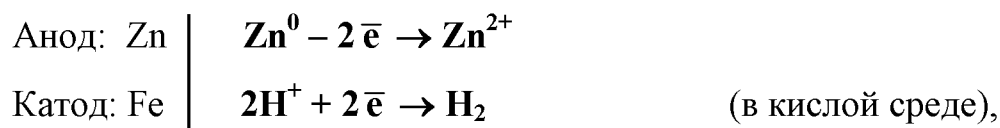
Следовательно, железо на поверхности окисляется, образующиеся при этом свободные электроны перемещаются от железа к меди (на катод) где участвуют в процессе восстановления ионов водорода (H^+), находящихся в электролите ($\text{pH} < 7$):



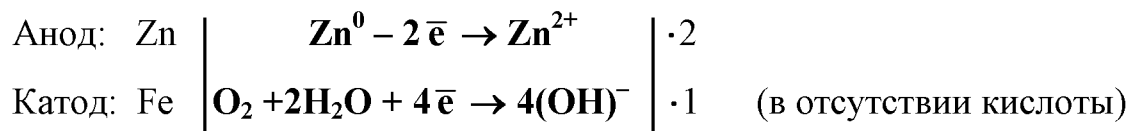
Если в электролите не содержится кислоты ($\text{pH} \geq 7$), то анодный процесс не изменится, но на катоде будет восстанавливаться растворённый в воде кислород:



При контакте железа с металлом, имеющим меньший потенциал, например, с цинком ($E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$), в возникающем гальваническом элементе анодом будет являться цинк, а катодом – железо. Коррозии в данном случае, будет подвергаться цинк, а железо разрушаться не будет, так как катодные реакции не затрагивают металл катода:



или:



Таким образом, контакт с цинком предотвращает коррозию железа, что часто используется для защиты стальных изделий от коррозии (см. рис. 106).

Соединения металлов в сплавах также обладают электропроводностью, а, следовательно, могут участвовать в работе гальванических элементов.

Рассмотрим атмосферную коррозию стали (рис. 5).

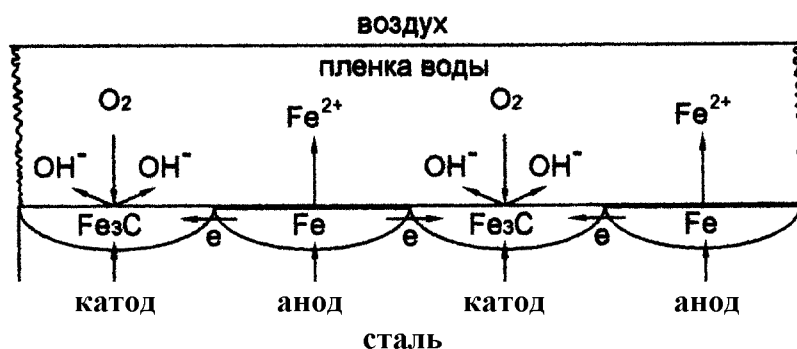
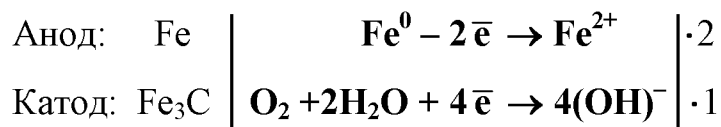


Рис. 5. Атмосферная коррозия стали (при $\text{pH} \approx 7$)

В составе стали всегда имеются кристаллиты феррита (железо) и цементита (карбид железа – Fe_3C). Так как $E_{\text{Fe}}^0 < E_{\text{Fe}_3\text{C}}^0$, то при наличии влаги (электролита), на поверхности стали между кристаллами Fe и Fe_3C возникает множество микрогальванических элементов, в которых анодом будут частицы железа (феррита), а катодом – кристаллиты цементита:



Образующиеся на аноде и катоде ионы соединяются в нерастворимый гидроксид: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$, который быстро окисляется кислородом воздуха: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

Получающийся таким образом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет основу **ржавчины**. При высыхании, он может частично или полностью терять воду, превращаясь в метагидроксид $\text{FeO}(\text{OH})$, или Fe_2O_3 . Ржавчина представляет собой бурый, рыхлый налет, не защищающий металл от дальнейшего разрушения.

2) коррозия при неравномерной аэрации разных участков поверхности одного металла.

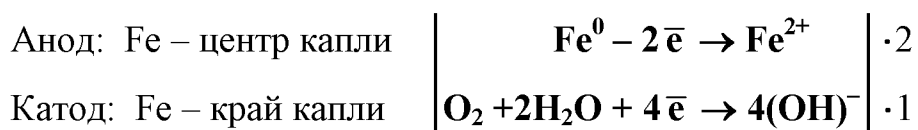
Неравномерная аэрация означает неодинаковое содержание кислорода воздуха в электролите (воде) у разных участков поверхности металла. Известно, что с ростом концентрации растворённого в электролите (воде) кислорода, возрастает и значение электродного потенциала металла.

Если на гладкую железную пластинку нанести каплю водного раствора соли (например, NaCl), то по краям капли (там где кислорода больше) образуются катодные участки, а анод будет находиться там, где содержание кислорода меньше всего – в центре капли. Там же (на аноде) будет происходить окисление, то есть коррозия железа. По краям капли на поверхности железной пластинки происходит восстановление кислорода с образованием ионов OH^- . Эти ионы образуют с ионами железа нерастворимые гидроксиды (ржавчина) в виде колец между центром и краями капли, как показано на **рис. 6**.



Рис. 6. Коррозия железа в условиях неравномерной аэрации

Запишем анодный и катодный процессы:



Аналогичные процессы будут происходить и в других случаях неравномерной аэрации: коррозии в первую очередь подвергается тот участок поверхности металла, доступ кислорода воздуха к которому затруднён.

3) Коррозия под действием блуждающих токов.

Источником подземных блуждающих токов могут быть различные устройства, работающие на постоянном токе. Это электропоезда, метро, трамваи, троллейбусы, установки для электросварки, электролизёры и т.д. Коррозию под действием внешнего источника электрического тока называют электрокоррозией.

Рассмотрим коррозию подземного стального трубопровода во влажной почве, под действием блуждающих токов (рис.7).

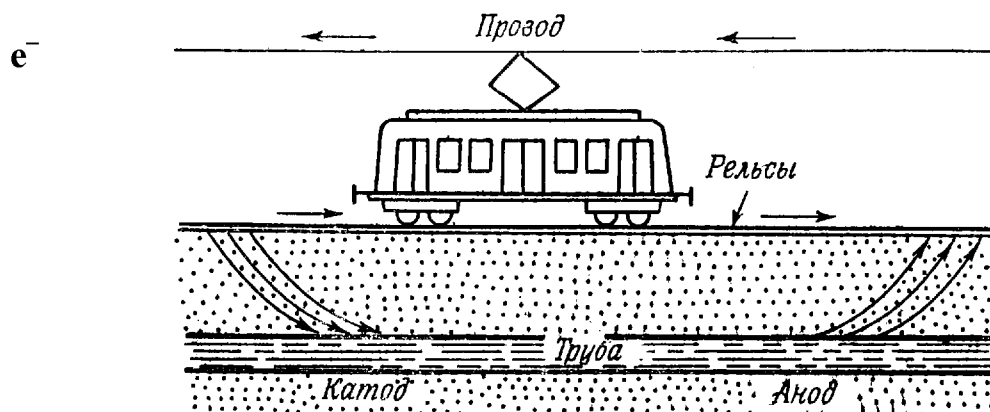
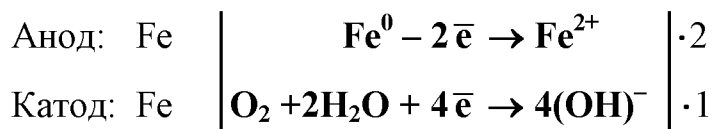


Рис. 7. Коррозия подземных коммуникаций под действием блуждающих токов

В месте входа электронов в трубопровод возникает катодный участок, и на этом участке будет протекать реакция восстановления молекулярного кислорода, находящегося во влажной почве. Участок металла трубопровода, где происходит выход электронов, становится анодом и разрушается.

Запишем анодный и катодный процессы:



Коррозия под действием блуждающих токов обычно приводит к быстрому разрушению подземных металлических конструкций.

Активаторы процесса коррозии и ускорение разрушения металлов.

Химическую коррозию ускоряет повышение концентрации агрессивных (способных химически взаимодействовать с металлами) веществ.

Интенсивность электрохимической коррозии в основном зависит: от природы контактирующих металлов, от концентрации и вида электролита.

Скорость электрохимической коррозии тем выше, чем больше разность потенциалов между находящимися в контакте металлами. Например, железо ($E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$) при контакте с медью ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$) будет разрушаться быстрее, чем при контакте с оловом ($E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = -0,14 \text{ В}$).

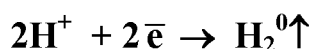
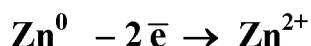
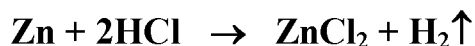
Процессы окисления на аноде и восстановления на катоде взаимосвязаны. При ускорении или торможении катодного процесса, будет также повышаться или снижаться и скорость коррозии. Так повышение концентрации ионов H^+ или молекул кислорода O_2 в электролите увеличивает скорость катодной реакции, а, следовательно, ускоряет электрохимическую коррозию металла.

Процессы электрохимической коррозии также сильно ускоряются в присутствии ионов Cl^- (растворённые соли – хлориды: NaCl , CaCl_2 и др.).

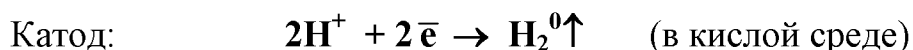
Химическое взаимодействие металлов с различными веществами в дополнение к электрохимической коррозии всегда увеличивает общую скорость разрушения металлов. В большинстве случаев такими активными ве-

ществами по отношению к металлам являются кислоты. Кислоты, в которых окислителем является ион H^+ , реагируют с металлами, имеющими отрицательные значения потенциалов, с образованием солей и выделением газа – водорода H_2 .

Например, если цинковое изделие подвергается воздействию раствора соляной кислоты HCl , то наряду с обычной реакцией растворения цинка в кислоте:

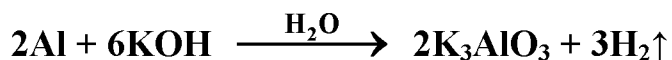


происходит также электрохимические процессы в гальванических элементах разного рода, образующихся на поверхности металла:



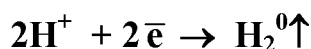
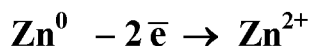
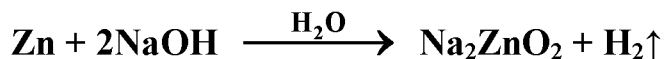
Общая скорость разрушения металла будет складываться из скоростей химического и электрохимического процессов.

Щёлочи в водных растворах химически не взаимодействуют с большинством металлов, однако некоторые амфотерные металлы (алюминий, цинк, бериллий, олово, свинец) разрушаются водными щелочами, например:

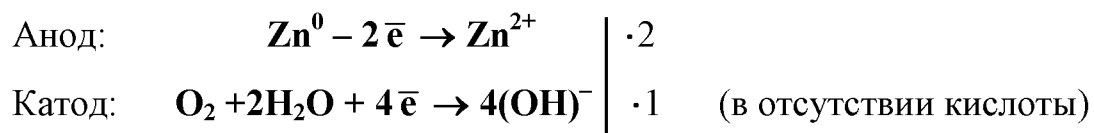


Рассмотрим, какие процессы происходят при контакте цинкового изделия с водным раствором щёлочи, например, $NaOH$.

Также как и в предыдущем примере, цинк вступает в химическую реакцию, и при этом, окисляясь, разрушается:



Электрохимическая коррозия цинка в среде электролита в данном случае описывается уравнениями:



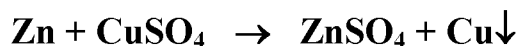
Присутствующие в щелочном растворе ионы OH^- замедляют катодную реакцию, а, следовательно, анодный процесс окисления цинка также будет подавляться.

Таким образом, в щелочной среде коррозия амфотерных металлов происходит практически полностью за счёт химического взаимодействия.

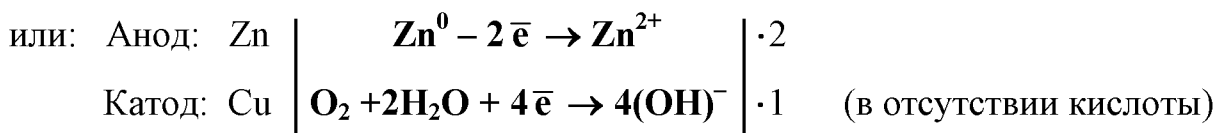
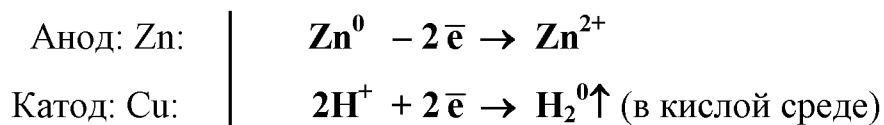
Химическое взаимодействие металла с растворами солей также может ускорять процесс коррозии за счёт образования дополнительных микрогальванических элементов.

Известно, что металл может восстанавливать ионы металлов, имеющих более высокие значения потенциалов, из водных растворов солей.

Например, при добавлении в электролит, находящийся в контакте с цинком, раствора медной соли происходит восстановление меди ($E_{\text{Zn}}^0 < E_{\text{Cu}}^0$):



Медь осаждается на поверхности цинка в виде мелких кристаллов – образуется множество микрогальванических пар цинк–медь. Сразу начинается дополнительная электрохимическая коррозия цинка по схемам:



Способы защиты металлов от коррозии.

Для защиты металлов от коррозии применяются следующие методы:

- 1) создание изолирующих покрытий на поверхности металла, которые предотвращают его контакт со средой,
- 2) электрохимические методы защиты от коррозии – «катодная» защита,
- 3) методы воздействия на среду.

1. Защита металлов от коррозии с помощью изолирующих покрытий.

Изоляция поверхности металла от окружающей среды с целью предотвращения возникновения гальванических элементов, а, следовательно, и коррозии является одним из самых распространённых методов защиты.

Главными требованиями к защитным покрытиям являются их сплошность (непроницаемость для воды), хорошая адгезия (прилипаемость) к поверхности металла, достаточная прочность и эластичность, долговечность.

Неметаллические защитные покрытия

Неметаллические защитные покрытия могут быть как неорганического, так и органического происхождения. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали на основе оксидов металлов, фосфатные покрытия, керамику.

Некоторые защитные покрытия образуются непосредственно на поверхности металла при его термообработке, и представляют собой *защитные оксидные плёнки*. Процесс образования таких плёнок называют оксидированием. Подобные процессы могут иметь собственные названия: например, образование оксидных плёнок на поверхности стали называют воронением, электрохимическое оксидирование алюминия – анодированием. Защитные свойства оксидных плёнок иногда повышают их пропиткой маслами.

При подготовке стальных поверхностей к окраске (восстановительный ремонт, реставрация и т.п.), в сочетании с предварительной механической очисткой поверхности от ржавчины часто применяют обработку поверхности ортофосфорной кислотой (входит в состав различных «преобразователей ржавчины»). При обработке ортофосфорной кислотой смесь гидроксидов железа, а также поверхностный слой атомов металлического железа превращается в смесь нерастворимых в воде фосфатов: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 , образующих сплошную хорошо сцепляющуюся с металлом непроницаемую для воды и

избытка кислоты плёнку на поверхности. Таким образом, рыхлая остаточная ржавчина преобразуется в плотную защитную плёнку.

К *органическим покрытиям* относят лакокрасочные покрытия. Они широко применяются для защиты металлов от разрушения, выполняя также и декоративную функцию. Кроме лакокрасочных, защитные антикоррозионные органические покрытия создают из битума, смол, загущённых масел, каучуков и т.д.

Металлические покрытия

Для металлических покрытий используют различные металлы, такие как цинк, никель, хром, медь, серебро, олово, золото и другие. К преимуществам металлических покрытий относятся: возможность создания тонких прочных покрытий с хорошей адгезией покрытия к металлу, сходные коэффициенты температурного расширения металлов, пластичность и т.д.

Основное защитное действие металлических покрытий заключается в их непроницаемости для воды, а, следовательно, в предотвращении образования гальванических элементов.

Все металлические покрытия по возможностям дальнейшей защиты металла после их частичного разрушения подразделяют на *катодные* и *анодные покрытия*.

Катодное покрытие – это покрытие из металла, потенциал которого имеет большее значение, чем потенциал защищаемого металла. Катодными покрытиями, например, для железа являются, покрытия из олова (Sn), никеля (Ni), меди (Cu), серебра (Ag), свинца (Pb).

Рассмотрим в качестве примера белую жёсть (лужёное железо, т.е. железо, покрытое оловом) (**рис. 8**).

При повреждении покрытия, и при наличии электролита, возникает гальванический элемент, в котором железо ($E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$) будет выполнять функцию анода, а олово ($E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = -0,14 \text{ В}$) будет катодом.

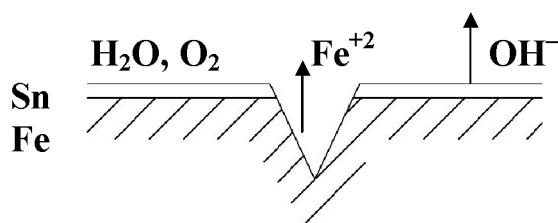
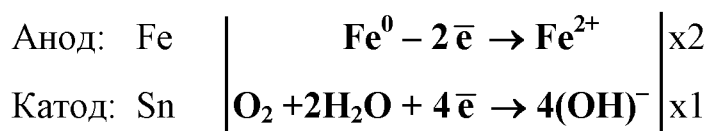


Рис. 8. Коррозия лужёного железа во влажном воздухе.

Электродные процессы при коррозии в нейтральной среде:



Разрушается, окисляясь, железо. Следовательно, катодное покрытие может защищать металл от коррозии только при отсутствии повреждений. В отсутствии повреждений и при достаточной толщине, катодные покрытия являются очень долговечными.

Анодное покрытие – это покрытие металлом, потенциал которого имеет меньшее значение, чем потенциал защищаемого металла. Поэтому в случае повреждения, покрытие станет функционировать как анод (поэтому и называется анодным) и разрушаться. Защищаемый металл будет катодом, на его поверхности происходит процесс восстановления, характер которого зависит от состава среды.

Рассмотрим коррозию оцинкованного железа в воде, содержащей растворённый кислород (**рис. 9**). При нарушении целостности такого покрытия, окисляется цинк ($E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$), а на железе ($E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$) протекает процесс восстановления растворённого в воде кислорода.

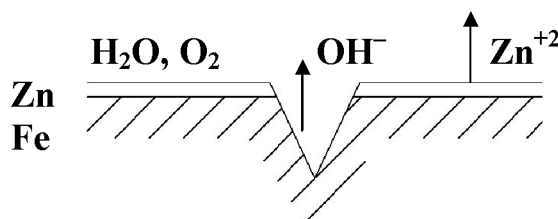
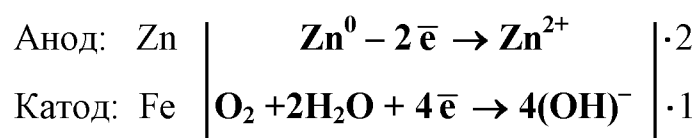


Рис. 9. Коррозия оцинкованного железа в воде, содержащей растворённый кислород.

Запишем процессы на аноде и на катоде:



Таким образом, даже после частичного нарушения, анодные покрытия продолжают защищать металл от коррозии. Только после разрушения значительных площадей покрытия, начнётся коррозия защищаемого металла. Такие покрытия более эффективны, чем катодные или лакокрасочные, но иногда (при малой толщине покрытия) бывают недолговечными.

2. Электрохимические методы защиты от коррозии – «катодная» защита

Суть этих методов заключается в том, чтобы при возможном возникновении гальванических элементов, защищаемый металл был заведомо катодом, так как разрушается, окисляясь, всегда металл – анод. Для создания подобных гальванических элементов используют более активный металл, либо внешний источник постоянного тока.

Использование более активных металлов

К одному из вариантов этой защиты можно отнести рассмотренные выше «анодные» *металлические покрытия* после их частичного нарушения.

Если более активный металл вводят в объём защищаемого металла, образуются *устойчивые к коррозии сплавы*. В частности, устойчивыми к коррозии сталями являются хромистые стали. При содержании хрома более 20% они обладают высокой стойкостью против всех видов коррозии, их часто называют *нержавеющими*. Хром, имеет меньший потенциал, чем железо, поэтому железо в возможно образующихся на поверхности микрогальванических элементах будет катодом.

Активные металлы (имеющие меньшие значения потенциалов), или содержащие их сплавы используют в качестве *протекторов*. Металл – протектор присоединяют к поверхности защищаемой металлической конструкции. Обычно используют несколько протекторов, присоединяемых к одной конструкции. Образуются гальванические элементы, в которых защищаемый ме-

талл является катодом, а протектор – анодом. Для защиты стальных изделий в качестве протекторов используют цинк или сплавы на основе магния (рис.10).

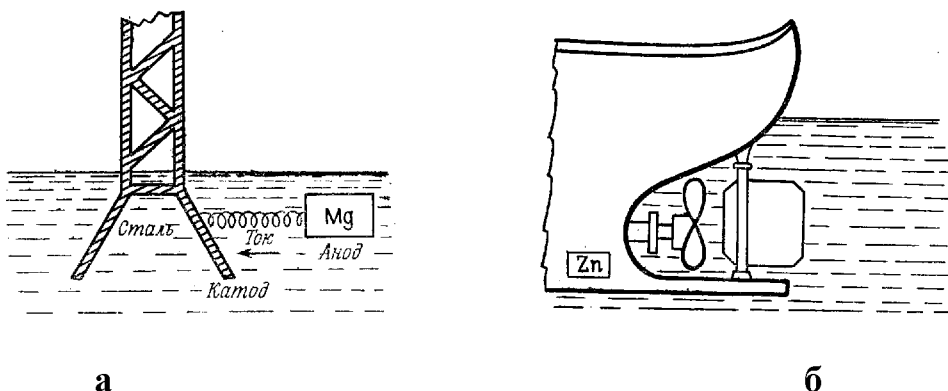
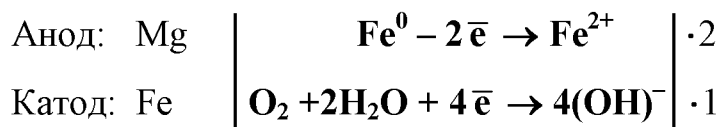


Рис. 10. Схема протекторной защиты: а – опора ЛЭП; б – корпус корабля.

Рассмотрим защиту стальной конструкции с помощью магниевых протекторов в воде с $\text{pH} = 7$. Магний является анодом ($E_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^{\circ} = -2,38 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$), и разрушается, а сталь является катодом, и на её поверхности происходит восстановление кислорода. Процесс восстановления не затрагивает и не изменяет металл катода, поэтому до тех пор, пока протекторы полностью не разрушатся, коррозия на поверхности стальной конструкции происходить не будет.



Возможные реакции при использовании цинка в качестве протектора для железа смотри на стр. 14.

Протекторную защиту обычно применяют как дополнительный способ защиты в сочетании с различными гидроизолирующими покрытиями.

Электрозащита от коррозии.

Сущность электрозащиты (защита наложенным постоянным током) состоит в том, что защищаемая металлическая конструкция подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока (выпрямителя, генератора), поэтому она будет катодом, а анодом служит вспомогательный

электрод, обычно сталь, чугун (или металлолом), который присоединяется к положительному полюсу источника тока (**рис. 11**).

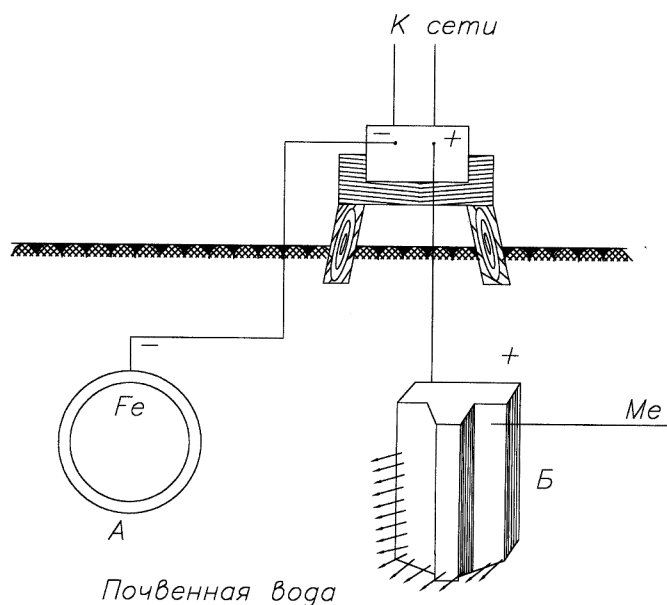
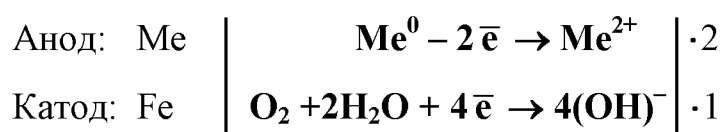


Рис. 11. Схема электрозащиты: А – защищаемый стальной трубопровод (катод); Б – вспомогательный электрод (анод)

Электрозащиту чаще всего используют для массивных стальных конструкций, находящегося в воде или в почве, обычно в комбинации с изолирующими покрытиями. Преимущества электрозащиты заключаются в легкости регулирования подаваемого тока и поддержания необходимого защитного потенциала, а также в возможности применения в качестве анодов дешёвых чёрных металлов или металлолома.

При катодной электрозащите на поверхности защищаемого металла (катод) в зависимости от значения pH и состава среды происходит восстановление ионов водорода или молекул кислорода, а вспомогательный металл (анод) разрушается.

Рассмотрим реакции при электрозащите стального трубопровода, находящегося в нейтральной среде (металл вспомогательного электрода обозначен символом Me).



3. Изменение свойств коррозионной среды.

Уменьшение агрессивности среды достигается снижением её кислотности (нейтрализацией), уменьшением содержания в ней растворённого кислорода (дегазирование, деаэрация) и коррозионно активных растворённых веществ (соли – хлориды).

Для защиты от коррозии металлов, находящихся в контакте со стационарными (циркулирующими) жидкостями применяют ингибиторы (замедлители) коррозии, присутствие которых в среде в небольших количествах (<1%), значительно снижает риск коррозии.

Защитное действие ингибиторов коррозии связано с образованием (вследствие химического взаимодействия металла с ингибитором) тонкой поверхностной плёнки из трудно растворимых соединений. По своему действию, ингибиторы делят на анодные и катодные. Ингибиторы анодного действия, к которым относят хроматы, фосфаты, нитриты и другие соли неорганических кислот, образуют плёнки на анодных участках металлического изделия и тем самым замедляют анодный процесс окисления металла. Катодные ингибиторы образуют плёнки на катодных участках, и поэтому снижают интенсивность катодных процессов, а, следовательно, замедляют и скорость коррозии. Применение ингибиторов коррозии часто сочетают с катодной электрозащитой или нанесением защитных покрытий.