

Коррозия металлов.

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды.

Основные разновидности коррозии по видам причиняемых коррозионных разрушений представлены на **рис. 1**:

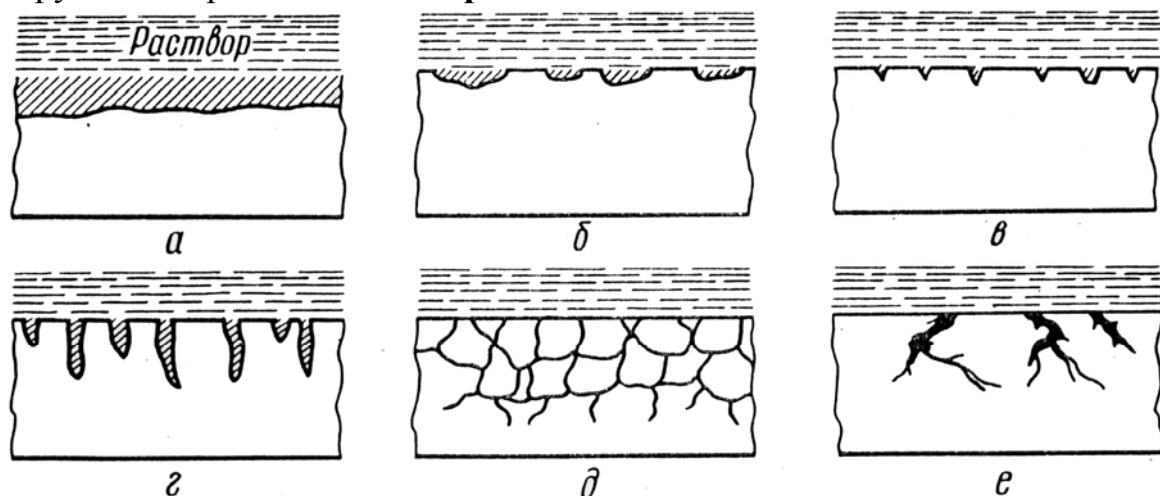
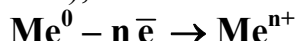


Рис. 1. Виды коррозионных разрушений: а – сплошная; б – очаговая; в – точечная; г – питтинговая; д – межкристаллитная; е – растрескивающаяся.

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>	<i>H</i>	<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.

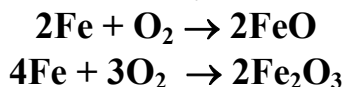
В зависимости от механизмов процессов, протекающих при разрушении металлов, принято классифицировать коррозию металлов на *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия.

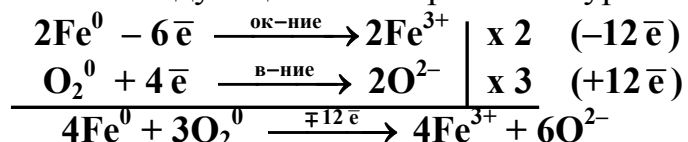
При химической коррозии происходит окисление металла молекулами или ионами окислителя при их непосредственном контакте.

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

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

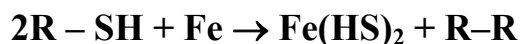


Для последней реакции, к примеру, процессы окисления – восстановления можно описать следующими электронными уравнениями:



Химическая коррозия происходит в агрессивных средах, не обладающих электропроводностью.

Примеси серосодержащих компонентов, 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:



Газообразные агрессивные вещества, образующиеся в ходе различных промышленных процессов (хлор, SO_2 , HCl , H_2S и другие), способные химически реагировать с металлами, вызывают их газовую химическую коррозию.

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, содержащиеся 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. 2). В образующемся гальваническом элементе, анодом является железо ($E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$) а катодом – медь ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}$), так как $E_{\text{анода}}^0 < E_{\text{катода}}^0$.

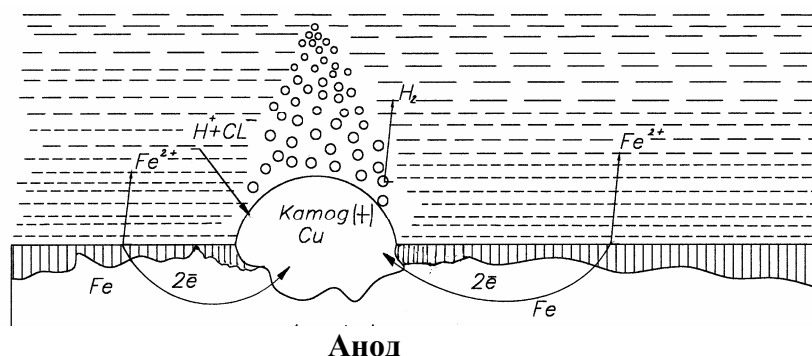
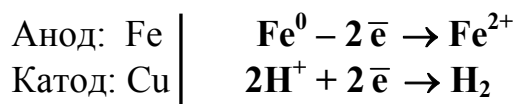
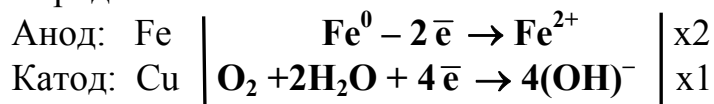


Рис. 2. Коррозии железа при контакте с медью в кислой среде ($\text{pH} < 7$)

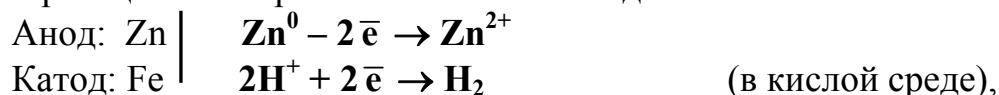
Следовательно, железо на поверхности окисляется, образующиеся при этом свободные электроны перемещаются от железа к меди (на катод) где участвуют в процессе восстановления ионов водорода (H^+), находящихся в электролите ($\text{pH} < 7$):



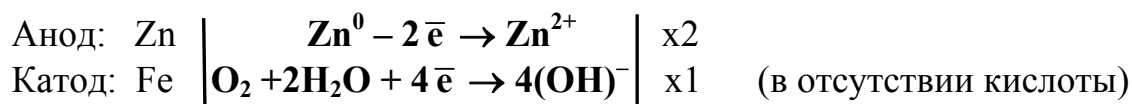
Если в электролите не содержится кислоты ($\text{pH} \geq 7$), то анодный процесс не изменится, но на катоде будет восстанавливаться растворённый в воде кислород:



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. 7, 86)

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

Рассмотрим атмосферную коррозию стали (рис. 3). 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:

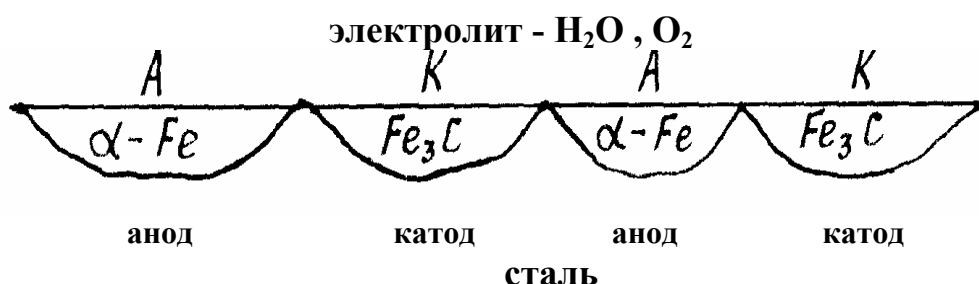
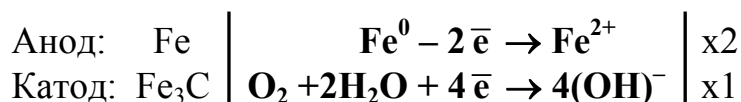


Рис. 3. Атмосферная коррозия стали (при $\text{pH} \approx 7$)



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.

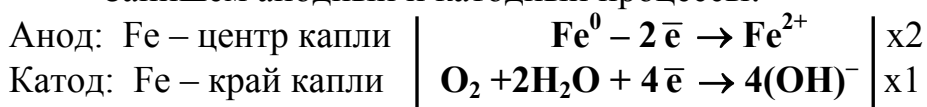
Если на гладкую железную пластинку нанести каплю водного раствора соли (например, NaCl), то по краям капли (там где кислорода больше) образуются катодные участки, а анод будет находиться там, где содержание кислорода меньше всего – в центре капли. Там же (на аноде) будет происходить

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. 4**.

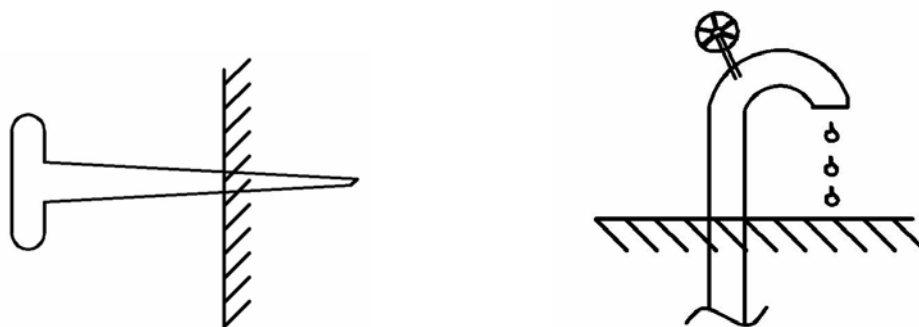


Рис. 4. Коррозия железа в условиях неравномерной аэрации

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 (гвоздь в доске или стене, труба в земле и т.п.).



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.5**).

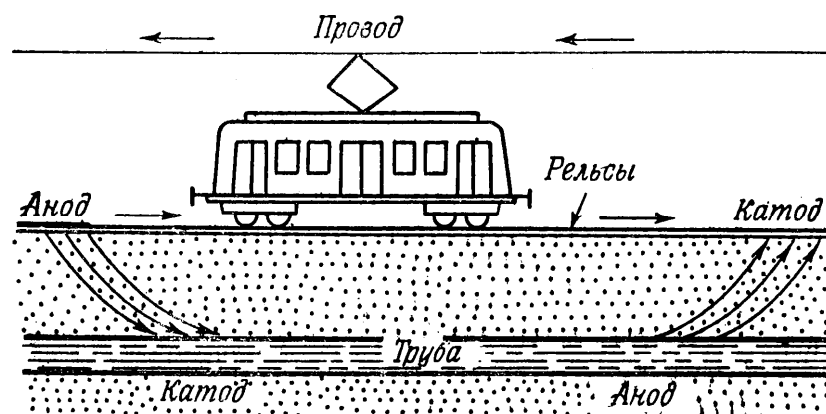
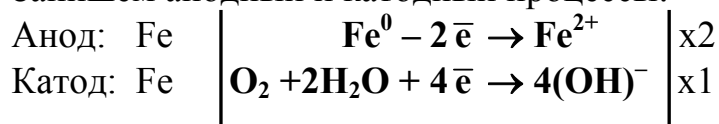


Рис. 5. Коррозия подземных коммуникаций под действием блуждающих токов

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 ($E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$) при контакте с медью ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}$) будет разрушаться быстрее, чем при контакте с оловом ($E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^0 = -0,14 \text{ В}$).

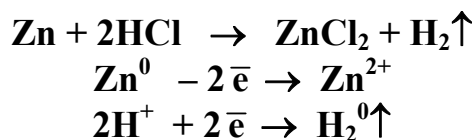
Процессы окисления на аноде и восстановления на катоде взаимосвязаны. При ускорении или торможении катодного процесса, будет также повышаться или снижаться и скорость коррозии. Так повышение концентрации ионов H^+ или молекул кислорода O_2 в электролите увеличивает скорость катодной реакции, а, следовательно,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

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

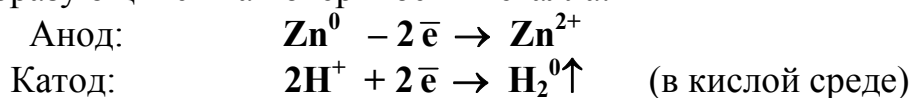
Химическое взаимодействие металлов с различными веществами в дополнение к электрохимической коррозии всегда увеличивает общую скорость разрушения металлов. В большинстве случаев такими активными ве-

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:

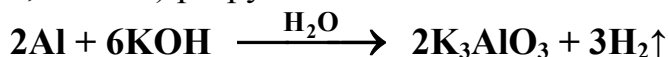


происходит также электрохимические процессы в гальванических элементах разного рода, образующихся на поверхности металла:



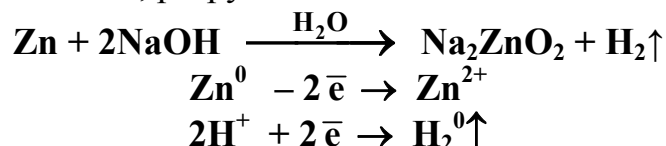
Общая скорость разрушения металла будет складываться из скоростей химического и электрохимического процессов.

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

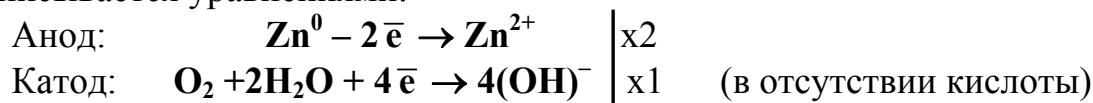


Рассмотрим, какие процессы происходят при контакте цинкового изделия с водным раствором щёлочи, например, $NaOH$.

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:



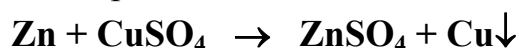
Присутствующие в щелочном растворе ионы OH^- замедляют катодную реакцию, а, следовательно, анодный процесс окисления цинка также будет подавляться.

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

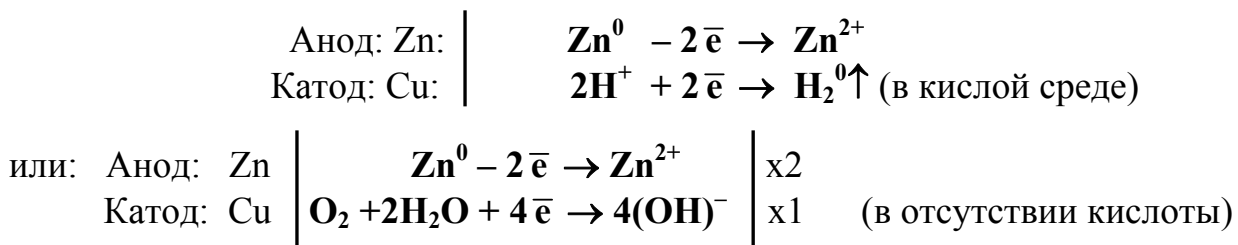
Химическое взаимодействие металла с растворами солей также может ускорять процесс коррозии за счёт образования дополнительных микрогальванических элементов.

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) методы «катодной» защиты,
- 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 пленки*. Процесс образования таких пленок называют оксидированием. Подобные процессы могут иметь собственные названия: например, образование оксидных пленок на поверхности стали называют воронением, электрохимическое оксидирование алюминия – анодированием. Защитные свойства оксидных пленок 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»). Состав ржавчины можно описать примерной формулой $x\text{FeO} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. 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. 6**).

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

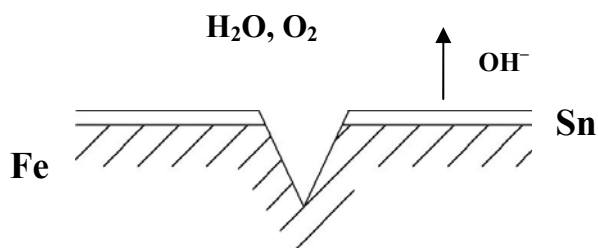
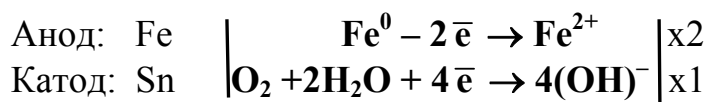


Рис. 6. Коррозия лужёного железа в воде, содержащей растворённый кислород.

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 кислой среде (рис 7). При нарушении целостности такого покрытия, окисляется цинк ($E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$), а на железе ($E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$) протекает процесс восстановления ионов водорода.

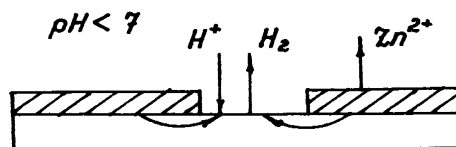
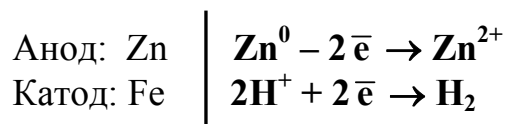


Рис. 7. Коррозия оцинкованного железа в кислой среде

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 металл является катодом, а протектор – анодом. Для защиты стальных изделий в качестве протекторов используют цинк или сплавы на основе магния (рис.8).

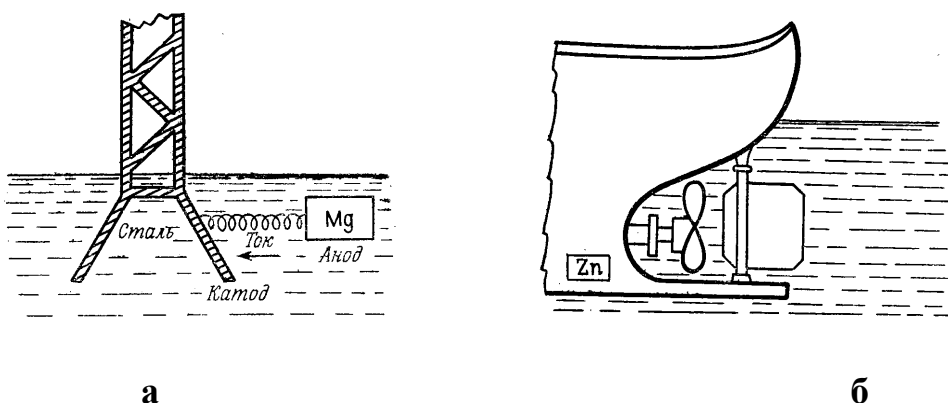
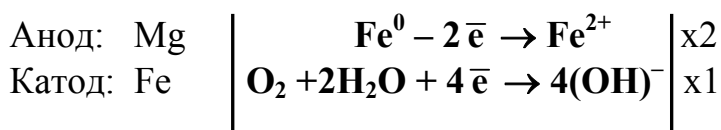


Рис. 8. Схема протекторной защиты: а – опора ЛЭП; б – корпус корабля.

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. 3, 4, 10.

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. 9).

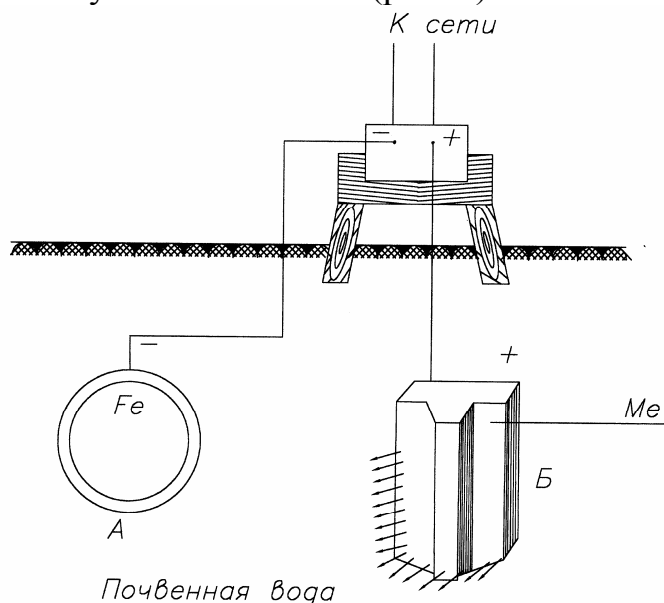
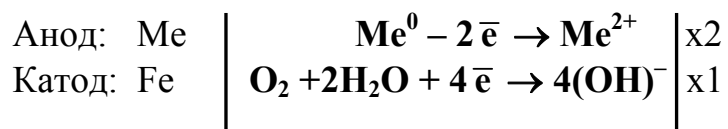


Рис. 9. Схема электрозащиты: А – защищаемый стальной трубопровод (катод); Б – вспомогательный электрод (анод)

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.