

Коррозией называется окислительно-восстановительный процесс разрушения металлов и сплавов при их химическом, электрохимическом или биохимическом взаимодействии со средой. Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость чистых металлов. Corrosio означает разъедание. Разрушение материала истиранием относится к процессу эрозии.

Коррозия приносит огромный вред человечеству. Подсчитано, что около 17-20 % вырабатываемого железа идет на покрытие потерь от коррозии.

Как известно, в процессе ржавления железа участвует кислород; железо не окисляется в воде в отсутствие кислорода. В процессе коррозии может принимать участие и вода; железо не ржавеет в масле, насыщенном кислородом, если в нем нет следов воды. Ржавление ускоряется под действием целого ряда факторов, таких как рН среды, наличие в ней солей, контакт разных металлов, а также под влиянием механических напряжений.

По механизму процессы коррозии делятся на *химические* и *электрохимические*.

При химической коррозии металл взаимодействует со средой, не проводящей электрического тока. Передача электронов от атома металла к окислителю происходит при их непосредственном контакте за один акт без деления на стадии. Например, коррозия в сухих газах H_2 , O_2 , NO_2 , SO_2 , H_2S , Cl_2 и др. Это – *газовая коррозия*. Так, кислород взаимодействует с металлом, образуя на его поверхности оксидную пленку. С повышением температуры скорость коррозии возрастает. Например, железо при $\sim 300^\circ C$ тускнеет на воздухе, образуя оксидную пленку, а при температуре около $600^\circ C$ возникает слой окалины, т.е. толстый слой оксидной пленки.

Более опасна *водородная коррозия*. Водород растворяется в металле, при этом он атомизируется. Атомы водорода подвижнее его молекул и поэтому проникают в глубинные слои металла, взаимодействуя с карбидом железа Fe_3C – источником прочности

стали. Сталь обезуглероживается, при этом ухудшаются ее прочностные свойства. Углерод карбида железа, соединяясь с водородом, образует метан, который нерастворим в металле. Образовавшиеся пузырьки метана испытывают огромное давление, металл из-за них становится хрупким. Это так называемое водородное охрупчивание. Таким образом, при водородной коррозии может наблюдаться потеря прочности вследствие умягчения стали и возникновения ее хрупкости.

Коррозия в присутствии кислорода, например атмосферного, разрушает металл с поверхности, превращая его в оксидную пленку. Лишь у некоторых металлов (Zn, Al, Cr и некоторых других) эта пленка защищает их от дальнейшей коррозии. Газовая коррозия протекает в сухих газах или в присутствии воды, но при температуре выше температуры ее конденсации, т.е. когда вода находится в виде пара.

Другой разновидностью химической коррозии является *коррозия в неэлектролитах*, когда коррозионно-агрессивный агент, например сероводород, растворен в углеводородах, например в моторном масле. Но даже в присутствии следов влаги механизм коррозии будет уже нехимическим.

Электрохимическая коррозия протекает по законам электрохимии при наличии всех ее необходимых условий, т.е. электролита, катода и анода. По сути, это работа гальванического элемента, сопровождаемая химическими изменениями веществ и выделением электрического тока или тока коррозии.

Электрохимическая коррозия подразделяется на следующие разновидности: коррозия в электролитах, атмосферная коррозия, грунтовая, морская, электрическая.

Принцип действия *коррозии в электролитах* легко понять из рис. 1.

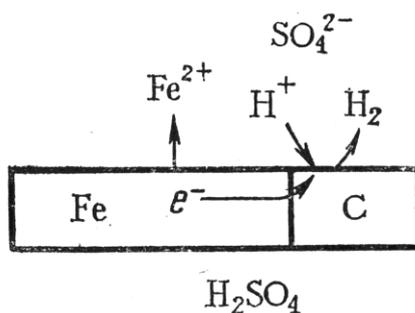


Рис. 1. Схема электрохимической коррозии железа в растворе кислоты

Катодом служит какая-либо примесь в металле, например карбид железа Fe_3C , анодом – любой прилегающий участок железа. На анодном участке железо окисляется $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, а свободные электроны движутся к катоду, где присоединяются к ионам водорода:



При этом свободный водород выделяется в виде пузырьков.

В наибольшей мере металлы разрушаются от атмосферной коррозии. Необходимым условием ее возникновения является наличие воды и кислорода. Основной причиной атмосферной коррозии является неравномерная аэрация поверхности металла. Участки, где кислорода меньше, являются анодными; участки, где его больше, – катодными. Схема возникновения и развития атмосферной коррозии на участке железа с неравномерной аэрацией – неравномерным контактом атмосферы с поверхностью металла – приведена на рис. 2.

Атмосферный кислород достигает поверхности трещины или зазора в металле позднее, чем основной поверхности металла. Взаимодействуя с металлом, кислород образует оксид, т.е. пассивную пленку. Она является катодом, а участок металла, до которого не успел дойти кислород, – анодом. Возникает гальванический элемент, и металл поверхности трещины начинает окисляться. В этом месте образуется каверна, которая разрастается. Ионы железа, взаимодействуя с водой, превращаются в гидроксид

железа II – первичный продукт коррозии, а ионы водорода восстанавливаются до свободного водорода $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$. В избытке кислорода гидроксид железа (II) превращается в гидроксид железа (III):

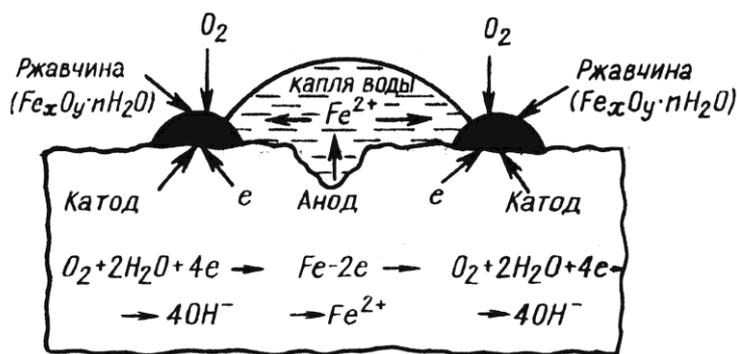


Рис. 2. Схема атмосферной коррозии стали

Смесь $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ называется ржавчиной. Оксидная формула ржавчины имеет вид $n\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$.

Разновидностью атмосферной коррозии являются грунтовая и морская коррозии.

Так, при *грунтовой коррозии* поверхность верхней части заглубленного объекта, например металлической трубы, играет роль катода, где больше кислорода по сравнению с поверхностью заглубленной части, являющейся анодом. На скорость грунтовой коррозии влияют концентрация кислорода, увлажненность, пористость грунта, pH и электропроводность среды.

Еще одной разновидностью электрохимической коррозии является коррозия в морской воде (*морская коррозия*). Ее существование обусловлено содержанием кислорода и наличием в воде ионов хлора. Наиболее сильно она протекает на границе раздела воды и атмосферы.

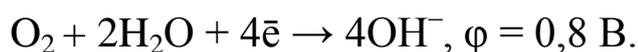
Значения электродных потенциалов металлов в морской воде отличаются от стандартных значений вследствие явления поляризации (табл. 1).

Таблица 1

Значения электродных потенциалов некоторых металлов и сплавов в морской воде

Металл	Магний	Цинк	Алюминий	Железо	Сталь углеродистая	Сталь нержавеющая	Никель	Медь	Титан
Электродный потенциал в морской воде, В	-1,45	-0,8	-0,53	-0,5	-0,4	-0,3	-0,12	-0,08	+0,2
Стандартный электродный потенциал	-2,36	-0,76	-1,66	-0,44	-	-	-0,25	+0,34	-1,63

Более стойким к коррозии является тот металл, электродный потенциал которого более положителен. Процесс восстановления в нейтральной среде протекает по уравнению



Следовательно, растворенным в воде кислородом могут окисляться все металлы, для которых $\varphi < 0,8 \text{ В}$.

Электрокоррозия протекает под действием блуждающих токов, источником которых в почве являются рельсовые пути трамвайных и электрифицированных железных дорог, электросварочные аппараты, электролизеры гальванических цехов, от которых ток через недостаточную электроизоляцию может стекать в грунт. Блуждающий ток, попав на металлическое изделие, в некотором месте выходит в грунт, вызывая разрушение металла в этом месте, которое называется анодным выходом.

Для предотвращения больших потерь от коррозии применяются различные методы ее ослабления:

- защита путем изменения коррозионной среды;

- неметаллические покрытия;
- металлические покрытия;
- легирование металлов;
- электрохимическая защита.

Скорость процессов коррозии может быть существенно уменьшена введением в коррозионную среду *ингибиторов* (замедлителей) коррозии. К числу ингибиторов относятся многие вещества неорганического или органического характера, например, нитриты и нитраты, хроматы, альдегиды, гетероорганические соединения и другие. Ингибиторы вводятся в среду в малых количествах, порядка долей процента, при этом скорость коррозии уменьшается в сотни и тысячи раз. Если вводить ингибитор, например, в кислоту, то она не изменяет своих свойств по отношению к разным химическим соединениям, но теряет свою агрессивность по отношению к металлам. Это происходит вследствие того, что ингибиторы адсорбируются на поверхности металла, образуя тонкие пленки, которые выводят из строя коррозионные микропары, препятствуя протеканию электродных процессов.

Неметаллические покрытия делятся на неорганические и органические. К неорганическим покрытиям относятся оксидные и фосфатные пленки на железе. При кипячении железа в растворах солей фосфорной кислоты (обычно солей Fe и Mn) получают фосфатные пленки, хорошо защищающие от коррозии в атмосфере.

Широко распространены органические покрытия, например, лаки, краски, консервационные смазки.

При защите металлов другими металлами различают анодные и катодные покрытия. *Анодное покрытие* обладает более отрицательным электродным потенциалом, чем защищаемый металл, и при образовании гальванопары служит анодом, т.е. разрушается, выполняя защитную функцию. К *катодным* относятся покрытия с противоположным соотношением в свойствах металлов, например, железо луженое или покрытое медью. В этом случае покрытие выполняет изолирующую функцию до тех пор, пока оно не

разрушено. Если целостность катодного покрытия нарушается, то возникает гальванический элемент, работа которого сводится к разрушению защищаемого металла.

Для защиты металлов от наиболее распространенного и вредного вида химической коррозии – газовой – используют жаростойкое легирование, т.е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость. Единой теории, объясняющей механизм этого вида защиты, не существует. Две из трех наиболее обоснованных теорий объясняют механизм этого вида защиты образованием защитных оксидных пленок легирующим металлом.

Электрохимическая защита подразделяется на протекторную и катодную. При *протекторной защите* защищаемая конструкция находится в среде электролита (вода, грунт).

Для протекторной защиты используется специальный электрод – протектор с более отрицательным потенциалом, чем потенциал защищаемой конструкции.

В других методах, называемых *катодной защитой*, аналогичный результат достигается присоединением металла к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Защитное действие осуществляется благодаря повышению концентрации электронов в поверхностном слое металла, что затрудняет его растворение.

Контрольные вопросы

1. Приведите пример электрохимической коррозии двух металлов в кислой среде?
2. Какое влияние на коррозию металлов оказывает образование микрогальванопар на поверхности металла?
3. Приведите пример протекторной защиты железной конструкции в атмосферных условиях?
4. Привести примеры анодных и катодных покрытий для железа.
5. Какой процесс называется оксидированием?

6. Что такое ингибиторы коррозии? Приведите примеры ингибиторов?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков А.В. Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы: Учеб. пособ. – М.: МГУ, ЛКИ, 2015. – 472с. – ISBN 978-5-19-010989-4.

2. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. – М.: Дрофа, 1999. – 560. – ISBN 5-7107-2553-6.

3. Шиманович И.Е., Павлович М.Л. и др. Общая химия в формулах, определениях, схемах. – Минск: «Полымя», 1996. – 528с.

4. Егоров А.С. и др. Химия. Пособие-репетитор. 29-е изд. – Ростов-н/Д: Феникс, 2010. – 762с.

5. Пенина В.И., Афанасьева О.Ю., Лаврентьева О.В. Общая химия для поступающих в вузы: Учеб. пособ. – Самара: СамГТУ, 2015. – 116с.

6. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособ. для вузов / Под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – 24-е стереотипное – М.: Интеграл-Пресс, 2009. – 240 с.

7. Романцева Л.М. и др. Сборник задач по общей химии. – М.: Высш. шк., 1997.

8. Классификация химических реакций и некоторые их основные типы: учеб. пособ. / О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин, О.Ю. Калмыкова. Ю.В. Мощенский. – Самара: СамГТУ, 2010. – 146 с. – ISBN 978-5-7964-1405-7.

9. Окислительно-восстановительные процессы: учеб. пособ. / О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин, О.Ю. Калмыкова. И.М. Кондратюк. – Самара: СамГТУ, 2006. – 52 с. – ISBN 5-7964-0799-6.

10. Самоучитель решения задач по общей химии: учеб. пособ. / О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин, И.Б. Костылева, Л.А. Медовщикова. – Самара: СамГТУ, 2010. – 260 с.

11. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 1. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 404 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1495-8.

12. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 2. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 234 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1479-2.