

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ
УКРАИНЫ**

Н.А. НИКИФОРОВА

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ
Часть II**

Днепропетровск НМетАУ 2002

УДК (620.193 + 620.197). 077

Никифорова Н.А. Электрохимические процессы и химическая коррозия металлов. В 2-х частях. Часть 2: Учеб. пособие / - Днепропетровск: НМетАУ, 2002. – 53 с.

Рассмотрены процессы, протекающие при электролизе расплавов и растворов электролитов, а также при электрохимической и химической коррозии металлов. Обсуждаются различные методы защиты металлов от коррозии.

Предназначено для студентов машиностроительных и металлургических специальностей.

Ил. 19 Библиограф.: 5

Рецензенты: Н.Д. Кошель, д-р техн. наук, проф. (УДХТУ)

В.Г. Нефедов, д-р техн. наук, проф. (УДХТУ)

Редактор О.И. Лукьянец

© Национальная металлургическая
академия Украины, 2002

ГЛАВА 3. Электролиз

3.1. Сущность электролиза. Напряжение разложения и рабочее напряжение

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий при пропускании постоянного электрического тока от внешнего источника через раствор или расплав электролита.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую, что позволяет осуществлять реакции, самопроизвольное протекание которых невозможно ($\Delta G > 0$), т.е. окислительно-восстановительное действие электрического тока сильнее действия химических окислителей и восстановителей.

Так как на катоде происходит процесс восстановления, требующий непрерывного поступления электронов на электрод, катод при электролизе подключают к отрицательному полюсу источника тока. Отвод электронов, высвобождающихся в результате процесса окисления, осуществляют подключением анода к положительному полюсу источника тока.

Устройство, в котором осуществляют процесс электролиза, называют **электролизером**.

Для того, чтобы мог осуществляться электролиз, на электролизер нужно подать достаточное напряжение. Разность равновесных потенциалов анодного и катодного процессов называют **напряжением разложения** ($E_{разл.}$).

$$E_{разл.} = E_A - E_K. \quad (3.1)$$

Однако при этом следует иметь в виду, что разность **равновесных** потенциалов будет соответствовать ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция, обратная той, которую нужно осуществить при электролизе. Если на электролизер подать напряжение, равное разности равновесных потенциалов, то в системе установится равновесие, что сделает невозможным протекание электрического тока, а значит, и электролиза. Для того, чтобы электродные процессы могли протекать с заметной скоростью, которая характеризуется плотностью тока, электроды необходимо поляризовать до соответствующих потенциалов. Потенциал катода должен быть отрицательнее, а потенциал анода положительнее, чем равновесные потенциалы (см. ч. I, рис. 1.6). Кроме того, необходимо компенсировать потери напряжения за счет омического сопротивления электродов, токоподводящих шин и электролита.

Таким образом, **рабочее напряжение**, которое должно быть подано на электролизер для осуществления процесса электролиза с заданной скоростью, можно определить по формуле

$$U = E_{A(T)} - E_{K(T)} + IR, \quad (3.2)$$

где $E_{A(T)}$ – потенциал анода, необходимый для достижения заданной плотности тока, В; $E_{K(T)}$ – потенциал катода, необходимый для достижения заданной плотности тока, В; I – сила тока, проходящего через электролизер, А; R – суммарное сопротивление всех проводников I и II рода на пути электрического тока, Ом.

Химизм электродных процессов на катоде определяется природой катионов электролита, а на аноде – природой анионов и материалом анода.

3.2. Электролиз расплавов

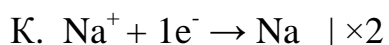
Твердые соли, оксиды и гидроксиды имеют довольно высокую температуру плавления (600 – 900 °С). При такой температуре соединения, являющиеся ионными кристаллами, подвергаются термической диссоциации с образованием положительно и отрицательно заряженных ионов (катионов и анионов). При пропускании электрического тока катионы перемещаются к катоду, а анионы – к аноду, где происходит их разряд и образование продуктов электролиза.

Процессы при электролизе расплавов, особенно многокомпонентных, являются очень сложными, потенциалы процессов зависят от состава систем, и даже порядок разряда ионов металлов в расплавах, содержащих разные анионы, может быть разным.

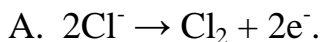
Мы рассмотрим самый простой случай – электролиз однокомпонентных расплавов, при котором на катоде происходит восстановление единственного имеющегося в расплаве вида катионов, а на аноде – окисление единственного вида анионов.

3.2.1. Электролиз расплава хлорида натрия. NaCl в расплаве диссоциирует на ионы: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, причем ионы Na^+ перемещаются к катоду, а ионы Cl^- – к аноду. Если на электролизер подано достаточное напряжение, протекают электродные процессы.

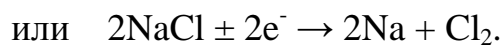
Катодный процесс



Анодный процесс



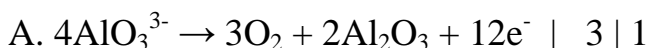
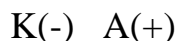
Суммарное уравнение электролиза



Записывая в уравнении реакции $\pm 2\text{e}^-$, мы подчеркиваем, что процесс является несамопроизвольным. Товарными продуктами являются металлический натрий и газообразный хлор.

3.2.1. Электролиз расплава оксида алюминия. На самом деле для снижения температуры плавления и увеличения электропроводности, а значит, уменьшения затрат электроэнергии, применяют расплав оксида алюминия в криолите ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). Таким образом в промышленности получают алюминий.

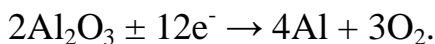
Оксид алюминия Al_2O_3 относится к амфотерным оксидам, поэтому его можно представить как соль алюминия и ортоалюминиевой кислоты: AlAlO_3 . Тогда схема электролиза будет выглядеть следующим образом:



Суммарное уравнение электролиза



и после приведения подобных членов



Это упрощенная схема процесса. На самом деле он протекает с образованием ионов, содержащих фтор (AlOF_2^- , AlOF_3^{2-}), которые тоже участвуют в электродных процессах. Кроме того, электролиз ведут с угольными анодами, которые, взаимодействуя с выделяющимся кислородом, постепенно выгорают. Поэтому анодный газ содержит значительные количества CO и CO_2 .

3.3. Последовательность электродных процессов. Совместный разряд частиц.

Если в системе имеется несколько видов частиц, способных восстанавливаться на катоде, или несколько видов частиц, способных окисляться на аноде, то мы имеем дело с конкурирующими процессами. При этом важно правильно определить, будет ли на электроде протекать один единственный процесс (и какой именно) или два (а может, и больше) процесса будут протекать одновременно. Общая тенденция такова.

При возможности нескольких конкурирующих электродных процессов **на катоде** в первую очередь протекает тот процесс восстановления, который характеризуется **наибольшим** потенциалом (легче восстанавливается более сильный окислитель), а **на аноде** – тот процесс окисления, который характеризуется **наименьшим потенциалом** (легче окисляется более сильный восстановитель).

Единственный процесс восстановления или окисления на электроде протекает в том случае, если потенциал процесса, имеющего преимущество, ни при каких плотностях тока не достигает равновесного потенциала конкурирующего процесса (рис. 3.1).

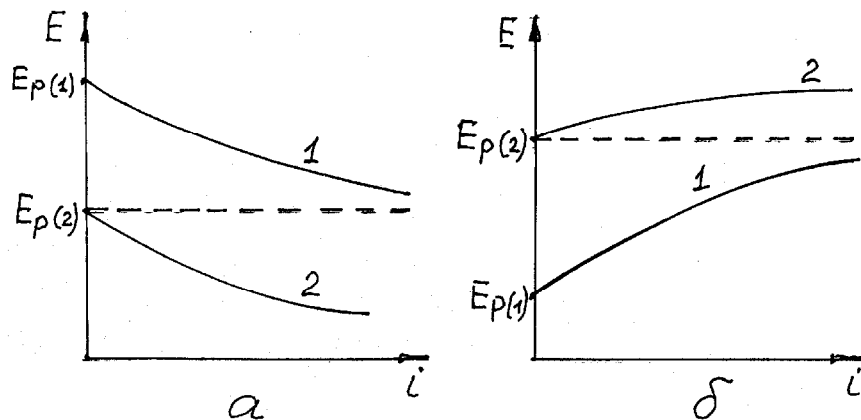


Рис.3.1. Взаимное расположение поляризационных кривых при протекании единственного электродного процесса

а – на катоде; б – на аноде

На рис. 3.1, а видно, что потенциал катодного процесса 1 при всех значениях плотности тока больше потенциала процесса 2 и не достигает значения $E_{P(2)}$. Поэтому в присутствии ионов или молекул, обеспечивающих протекание процесса 1, процесс 2 невозможен. На рис. 3.1,б видна невозможность протекания анод-

ного процесса 2 в присутствии ионов или молекул, обеспечивающих процесс 1 (при всех значениях плотности тока $E_1 < E_{P(2)}$).

Если же потенциал **катода** оказывается **меньше** равновесных потенциалов обоих процессов, то становится возможным **совместное** (параллельное) их протекание, только с разной скоростью. Совместное протекание двух анодных процессов возможно, если потенциал **анода** окажется **больше** равновесных потенциалов обоих процессов.

Рассмотрим случай, когда поляризационные кривые конкурирующих процессов пересекаются (рис.3.2), хотя для совместного разряда частиц это и не обязательно.

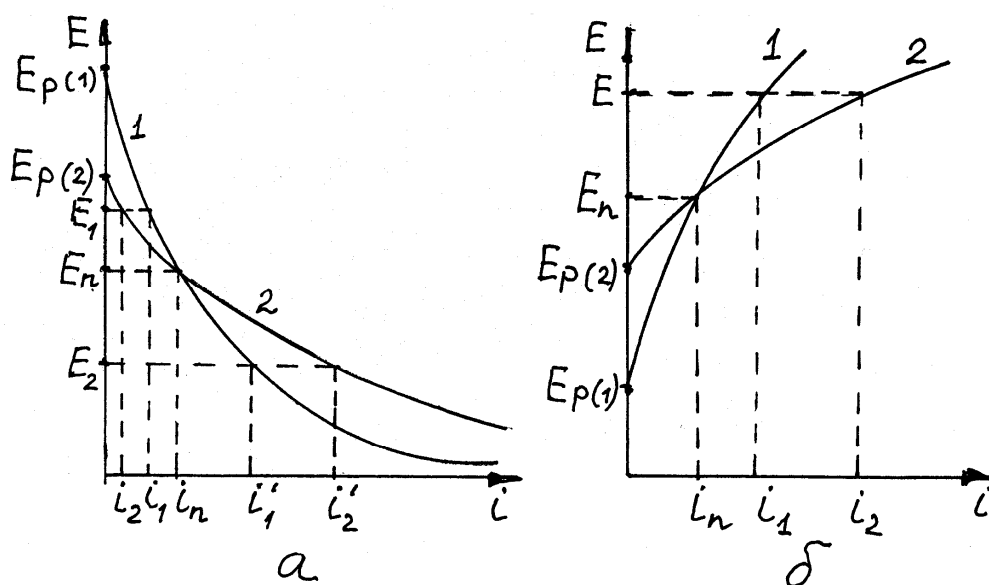


Рис.3.2. Пересечение поляризационных кривых конкурирующих процессов
а – на катоде; б – на аноде

Посмотрим на рисунок 3.2, а. Как видим, $E_{P(1)} > E_{P(2)}$. Если потенциал катода больше или равен $E_{P(1)}$, то невозможны ни процесс 1, ни процесс 2. При потенциале катода меньше $E_{P(1)}$ становится возможным протекание процесса 1. В интервале от $E_{P(1)}$ до $E_{P(2)}$ возможен только процесс 1, причем с уменьшением потенциала катода плотность тока, а значит, и скорость процесса возрастает. Как только потенциал катода станет меньше $E_{P(2)}$, одновременно с процессом 1 начинает протекать и процесс 2, причем вплоть до потенциала E_n , соответствующего точке пересечения кривых, процесс 1 протекает с большей скоростью, чем процесс 2 (например, при потенциале E_1 $i_1 > i_2$). При потенциале E_n скорости обоих процессов

становятся равны, а при потенциалах меньше E_n скорость процесса 2 становится больше скорости процесса 1 (при потенциале $E_2 i_2' > i_1'$).

Аналогично можно рассмотреть пересечение анодных поляризационных кривых (рис.3.2,б). При потенциалах анода, меньших $E_{P(1)}$, невозможны ни процесс 1, ни процесс 2. При потенциалах, больших $E_{P(1)}$, вплоть до потенциала $E_{P(2)}$ возможен только процесс 1. При потенциалах, больших $E_{P(2)}$, но меньших E_n , процессы 1 и 2 протекают одновременно, причем процесс 1 с большей скоростью. При потенциале E_n скорости процессов 1 и 2 равны. При потенциалах, больших E_n , скорость процесса 2 больше скорости процесса 1.

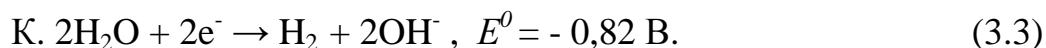
Во многих случаях один из процессов является паразитным, снижающим выход по току (см. формулу 1.25) целевого продукта. Имея полученные экспериментально поляризационные кривые конкурирующих процессов, можно подбирать рациональный режим электролиза.

С другой стороны, совместный разряд ионов дает возможность осаждать на катоде сплавы металлов, имеющих различные стандартные потенциалы, и получать покрытия с заданными свойствами.

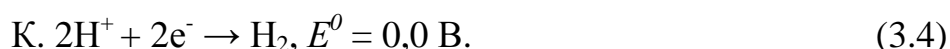
3.4. Электролиз водных растворов

Молекулы воды являются электроактивными частицами, способными как восстанавливаться на катоде, так и окисляться на аноде. Поэтому при электролизе водного раствора, даже если это раствор только одного вещества, всегда придется иметь дело с конкурирующими процессами. Разумеется, получив экспериментально их поляризационные кривые, снятые на электроде из того материала, который реально будет использован, можно довольно точно определить, какие процессы и с какой скоростью будут осуществляться при данных условиях. Однако качественную оценку процесса электролиза можно дать и на основании значений стандартных электродных потенциалов.

Катодное восстановление воды происходит по уравнению

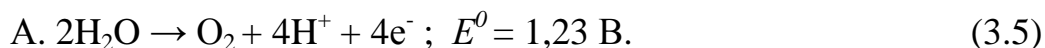


Если среда кислая, то происходит восстановление ионов H^+ :

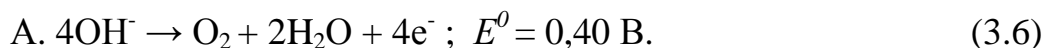


Потенциалы этих процессов при различных pH см. в разделе 1.1.2.

Анодное окисление воды характеризуется уравнением



Если среда щелочная, то происходит окисление ионов OH^- :



В нейтральной среде потенциал обоих процессов составляет 0.80 В (см. раздел 1.1.2).

При рассмотрении процессов электролиза следует иметь в виду, что катодный и анодный процессы протекают независимо друг от друга.

3.4.1. Порядок рассмотрения процесса электролиза водного раствора с использованием значений стандартных электродных потенциалов

Чтобы ничего не упустить, процессы электролиза водных растворов солей, кислот и щелочей рекомендуется рассматривать в таком порядке.

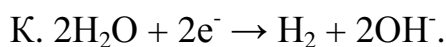
1. Записать уравнение электролитической диссоциации электролита или электролитов и показать, что катионы при пропускании электрического тока направляются к катоду, а анионы – к аноду.

2. Выбрать **катодный процесс**.

В растворе кислоты протекает процесс (3.4).

Раствор соли или щелочи содержит катионы металла. Вид катодного процесса зависит от того, в каком диапазоне потенциалов находится стандартный потенциал восстановления катионов данного металла.

Если $E^0_{Me^{n+}/Me} < - 0,82 \text{ В}$, электролиз протекает без выделения металла. В этом случае единственно возможный катодный процесс (3.3):



Поэтому металлы, для которых $E^0_{Me^{n+}/Me} < - 0,82 \text{ В}$, электролизом водных растворов получить невозможно. К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, Be, Mg, Al. Хотя и тут возможны исключения.

Например, $E^0_{Mn^{2+}/Mn} = - 1,18 \text{ В} < - 0,82 \text{ В}$. Однако ход поляризационных кривых восстановления ионов Mn^{2+} и воды на марганце таков, что становится возможным и восстановление марганца. Поэтому марганец получают электролизом водных растворов, хотя и с низким выходом по току.

Если $- 0,82 \text{ В} < E^0_{Me^{n+}/Me} < - 0,0 \text{ В}$, то на катоде одновременно протекают два параллельных процесса



Если $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > -0,0 \text{ В}$, то на катоде происходит единственный процесс восстановления катионов металла:



Если в растворе содержится несколько видов катионов металлов, то выбирают те катионы, восстановление которых характеризуется наибольшим стандартным потенциалом, а затем проверяют, в какой диапазон попадает этот потенциал.

3. Выбрать **анодный процесс**.

При выборе анодного процесса в первую очередь надо обратить внимание на то, из какого материала изготовлен анод, и решить, будет этот анод растворимым или инертным. **Растворимый анод** – это анод, изготовленный из металла, потенциал которого меньше потенциала процесса окисления воды, при условии, что на поверхности металла не имеется надежной защитной (пассивной) пленки.

Примерами металлов, аноды из которых **нерастворимы** благодаря наличию пассивной оксидной пленки, являются платина и титан. В сульфатных электролитах в качестве нерастворимого анода может быть использован свинцовый электрод, для которого $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}$, так как он надежно пассивируется пленкой нерастворимого сульфата свинца PbSO_4 .

Инертными являются аноды, изготовленные из неметаллических материалов с электронной проводимостью, чаще всего графита, из металлов, для которых $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > 1,23 \text{ В}$, а также из металлов, способных пассивироваться в данном электролите.

Если анод растворимый, то при пропускании электрического тока происходит окисление металла анода:



Химизм анодного процесса на **инертном аноде** определяется природой анионов, содержащихся в растворе.

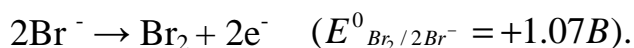
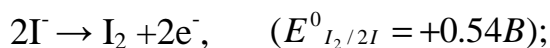
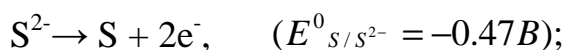
Анионы могут быть бескислородными и кислородсодержащими.

Кислородсодержащие анионы, входящие в состав солей, или кислот, обычно подвергающихся электролизу, содержат кислотообразующий элемент в высшей степени окисления, неспособный к дальнейшему окислению. Если в рас-

творе присутствуют лишь кислородсодержащие анионы, то на аноде происходит окисление воды по уравнению (3.5).

Бескислородные анионы способны окисляться до простых веществ, однако лишь в том случае, если стандартный потенциал их окисления меньше 1,23 В.

Например, возможно беспрепятственное окисление следующих анионов:



В то же время окисление фторид-ионов F^- ($E^0_{F_2/2F^-} = +2,85 \text{ В} > 1,23 \text{ В}$) в водных растворах невозможно (только в расплавах!), и вместо них на аноде окисляется вода.

Практически единственным случаем, когда использование значения стандартного потенциала приводит к неправильному выводу, является присутствие в растворе хлорид-ионов Cl^- . Хотя $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = +1,36 \text{ В} > 1,23 \text{ В}$, однако взаимное расположение поляризационных кривых окисления ионов Cl^- и окисления воды соответствует показанному на рис. 3.2,б, где процесс 1 представляет собой окисление воды, а процесс 2 – окисление ионов Cl^- . При рабочем потенциале анода E происходит одновременное окисление как ионов Cl^- , так и воды. В концентрированных растворах хлоридов происходит преимущественное окисление хлорид-ионов (выход по току составляет ~95 – 96%), в разбавленных растворах анодный газ содержит значительное количество кислорода.

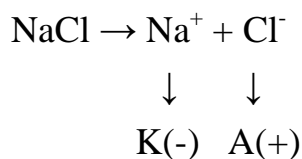
Если в растворе находятся несколько видов бескислородных анионов, то выбирают те анионы, окисление которых характеризуется наименьшим стандартным потенциалом, а затем сравнивают этот потенциал с потенциалом окисления воды, не забывая, что о возможности окисления хлорид-ионов нельзя судить по значению стандартного потенциала.

4. При электролизе с инертным анодом составить суммарное уравнение процесса электролиза в ионном и молекулярном виде, не забывая уравнивать число принятых и отданных электронов.

3.4.2. Примеры электролиза водных растворов. Применим предложенный порядок рассмотрения процессов электролиза водных растворов для конкретных случаев электролиза.

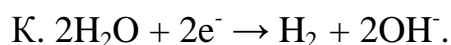
Электролиз водного раствора хлорида натрия с графитовыми электродами

1. В водном растворе NaCl диссоциирует на ионы:

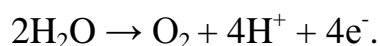
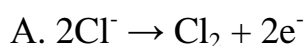


2. Единственный вид катионов в растворе – ионы Na^+ .

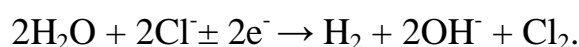
$E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71\text{В} < -0,82\text{В}$, поэтому на катоде восстанавливается вода:



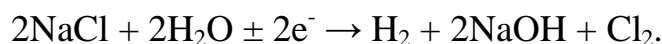
3. Анод изготовлен из графита, значит, он инертен, и анодный процесс обусловлен природой анионов. Анионы Cl^- . Особый случай их окисления обсуждался в разделе 3.4.1. На аноде протекают параллельные процессы



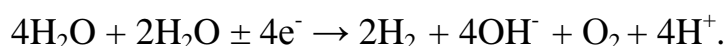
4. Анод инертный. Составим суммарное уравнение реакции. В данном случае их будет два. Сложим катодный процесс и процесс окисления хлорид-ионов. Число электронов, принятых в катодном процессе, равно числу электронов отданных в анодном процессе. Получаем уравнение 1



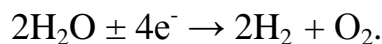
В молекулярном виде



При сложении катодного процесса с процессом окисления воды уравнение катодного процесса нужно умножить на 2. Получаем уравнение 2.



Ионы H^+ и OH^- взаимодействуют с образованием молекул воды. После приведения подобных членов получаем



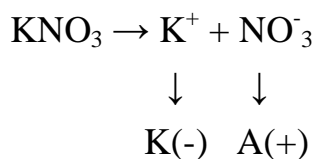
В концентрированных растворах электролиз протекает преимущественно по уравнению 1.

Электролиз раствора NaCl является промышленным методом получения хлора и гидроксида натрия. При этом и водород может быть использован как товарный продукт.

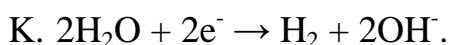
Обратите внимание на отличие процесса электролиза водного раствора от электролиза расплава NaCl (раздел 3.2.1).

Электролиз водного раствора нитрата калия с графитовыми электродами

1. Электролитическая диссоциация :



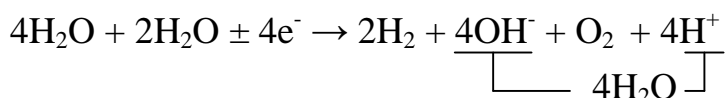
3. $E_{\text{K}^+/\text{K}}^0 = -2,92 \text{ В} < -0,82 \text{ В}$, поэтому



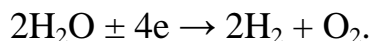
4. Анод инертный, анионы кислородсодержащие, поэтому происходит окисление воды:



Если катодное и анодное пространства не отделены друг от друга диафрагмой (пористой перегородкой), то ионы H^+ и OH^- будут реагировать друг с другом с образованием H_2O . Напишем суммарное уравнение процесса, предварительно уравнив число принятых и отданных электронов:



или

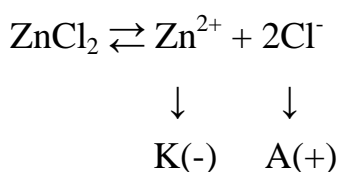


В данном случае при электролизе происходит разложение воды, а количество KNO_3 не изменяется. Разложение воды используется в промышленности с целью получения водорода и кислорода. Однако электропроводность воды очень мала, что приводит к резкому повышению напряжения на электролизере, а значит, и расхода электроэнергии, а также к сильному разогреванию электролита. Поэтому электролизу подвергают не чистую воду, а раствор NaOH или соли, ионы которой не участвуют в электродных процессах.

Электролиз водного раствора хлорида цинка а) с графитовым анодом; б) с цинковым анодом

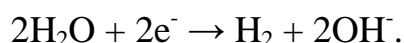
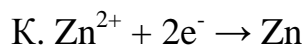
Рассмотрим вначале случай а).

1. Электролитическая диссоциация



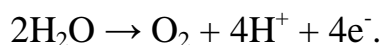
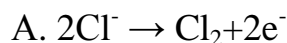
2. $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$.

-0,82 В < - 0,76 В < 0,0 В, поэтому на катоде протекают параллельные процессы:



Взаимное расположение поляризационных кривых для процессов восстановления катионов цинка и воды такое, как показано на рис. 3.2, а.

3. Анод инертный. Случай присутствия ионов Cl^- описан в разделе 3.4.1.



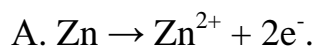
4. В данном случае на каждом электроде протекают параллельные процессы. Для простоты суммарное уравнение электролиза можно не писать.

Рассмотрим случай б).

1. Как в случае а).

2. Замена анода не отразится на катодном процессе, он будет таким, как в случае а).

3. $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < 1,23 \text{ В}$, поэтому анод является растворимым:



Электролиз с растворимым анодом часто используют при нанесении гальванических покрытий на металлы, чтобы сохранять на одном уровне концентрацию ионов металла в растворе.

4. Суммарное уравнение процесса не составляем.

Электролиз водного раствора сульфата меди (II)

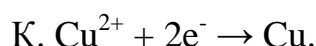
а) с графитовым анодом; б) с медным анодом

Рассмотрим случай а)

1. Электролитическая диссоциация:



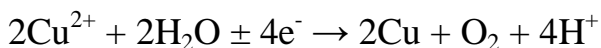
2. $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0,34 \text{ В} > 0,0 \text{ В}$, поэтому на катоде происходит единственный процесс восстановления катионов меди:



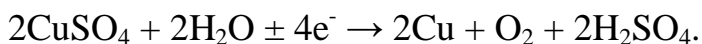
3. Анод инертный, анионы кислородсодержащие, поэтому на аноде окисляется вода:



4. Суммарное уравнение электролиза



или в молекулярном виде:



На катоде осаждается медь, на аноде выделяется кислород, а в анодном пространстве электролизера образуется серная кислота.

Рассмотрим случай б).

1. Как в случае а).
2. Как в случае а).
3. $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В} < 1,23 \text{ В}$. Анод растворимый:
А. $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$.
4. Суммарное уравнение не пишем.

Рассмотрим еще одну область применения электролиза с растворимым анодом – **электрорафинирование** (очистку путем электролиза) **металлов**.

Пусть анод будет изготовлен из черновой меди, полученной выплавкой из медно-никелевой руды. Такая медь содержит примеси Ni, Co, Ag, Au. Массивные аноды из черновой меди подвешивают в электролизере, содержащем раствор CuSO_4 , а катодами служат тонкие пластины из чистой меди.

Посмотрим, что будет происходить с анодом, имеющим неоднородную структуру, при пропускании электрического тока. Стандартные потенциалы металлов, из которых состоит анод, $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$, $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$; $E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,28 \text{ В}$; $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80 \text{ В}$; $E^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = +1,50 \text{ В}$. За исключением золота, все эти металлы способны анодно растворяться. Так как на аноде в первую очередь протекает процесс, характеризующийся наименьшим потенциалом, растворение металлов с поверхности анода будет происходить в таком порядке:

1. $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$;
2. $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$;
3. $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Далее должно растворяться серебро, однако растворение меди, основного компонента анода, сопровождается разрушением кристаллической решетки в поверхностном слое анода. В результате частицы серебра и золота в нерастворенном виде просто выкрашиваются с поверхности анода и падают на дно электролизера, образуя **шлам** (осадок). Таким образом, в результате анодного процесса происходит очистка меди от золота и серебра, то есть металлов, имеющих больший потенциал, чем очищаемый металл. Шлам направляют на переработку.

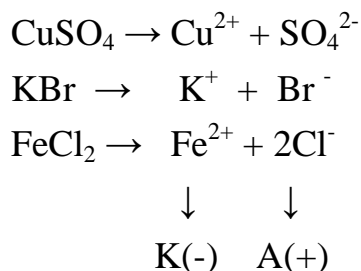
Ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , перешедшие в раствор, перемещаются от анода к катоду. А на катоде в первую очередь протекает процесс, характеризующийся наибольшим потенциалом. Поэтому порядок восстановления катионов должен быть обратным порядку их образования:

1. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$;
2. $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$;
3. $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$.

Однако, потенциалы основного металла и примесей сильно различаются, и это различие усугубляется тем, что концентрация ионов Cu^{2+} намного превышает концентрации ионов Ni^{2+} и Co^{2+} . Поэтому на катоде восстанавливаются только ионы Cu^{2+} , и получается чистая медь.

Электролиз водного раствора, содержащего сульфат меди (II), бромид калия и хлорид железа (II). Электроды графитовые

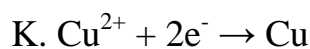
1. Запишем уравнения электролитической диссоциации всех солей, содержащихся в растворе.



2. Запишем стандартные потенциалы всех катионов, собирающихся у катода.

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}; \quad E^0_{\text{K}^+/\text{K}} = -2,92 \text{ В}; \quad E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}.$$

Выбираем ионы, потенциал восстановления которых наибольший. Это ионы Cu^{2+} . Так как $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > 0,0 \text{ В}$, то восстанавливаются только ионы Cu^{2+} :

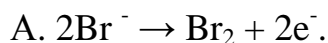


Если ионы Cu^{2+} восстановятся полностью, то начнется восстановление ионов Fe^{2+} , так как $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} > E^0_{\text{K}^+/\text{K}}$.

Поскольку $-0,82 < E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} < 0,0 \text{ В}$, восстановление ионов Fe^{2+} будет происходить одновременно с восстановлением H_2O . После полного восстановления ионов Fe^{2+} будет восстанавливаться только вода, так как $E^0_{\text{K}^+/\text{K}} < -0,82 \text{ В}$.

3. Анод инертный. Проанализируем, какие анионы собираются у анода. Сульфат-ион SO_4^{2-} является кислородсодержащим и окисляться не будет. Cl^- и Br^- – бескислородные анионы. Запишем потенциалы их окисления. $E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,07 \text{ В}$;

$E^0_{Cl_2/2Cl^-} = +1,36V$. Выбираем анионы, потенциал окисления которых наименьший. Это ионы Br^- . Они и будут окисляться в первую очередь.



После полного окисления ионов Br^- одновременно с водой начнут окисляться ионы Cl^- .

3.5. Практическое применение электролиза

3.5.1. Получение металлов в свободном состоянии. Металлы, потенциал которых меньше $-0,82 V$ (за исключением марганца), получают электролизом расплавов. Электролизеры при этом имеют довольно сложную конструкцию, требуют огнеупорной футеровки, а расход электроэнергии очень велик. Тем не менее, для многих металлов (Na, K, Ca, Be, Al, Mg и др.) электролиз расплавов остается единственным промышленным способом получения. Металлы, потенциал которых больше $-0,82 V$ (и Mn) можно получать электролизом водных растворов. Этот метод значительно менее энергоемок, электролизеры имеют простую конструкцию. Электролизом водных растворов получают многие металлы, например, медь, никель, кобальт, цинк и др.

3.5.2. Электрорафинирование металлов. Сущность процесса электрорафинирования металлов обсуждалась при рассмотрении электролиза раствора $CuSO_4$ с медным анодом (раздел 3.4.2). Однако с помощью электролиза можно очищать металлы и в расплавах. Во всех случаях очищаемый металл является анодом, примеси более активных металлов остаются в растворе или в расплаве, примеси менее активных металлов в нерастворенном виде образуют шлам, а чистый металл осаждается на катоде. С помощью электрорафинирования можно получать металлы с довольно высокой степенью очистки.

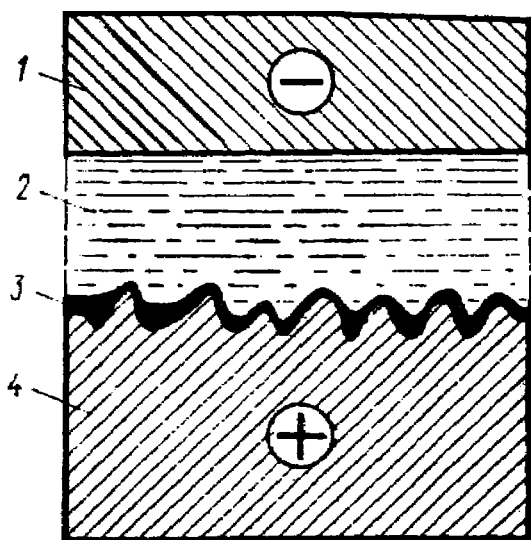
3.5.3. Гальванотехника. Гальванотехника подразделяется на гальваностегию и гальванопластику. **Гальваностегия** занимается нанесением металлических покрытий на изделия путем электролиза. Такие металлические покрытия обычно называют гальваническими. Покрываемое изделие является катодом, а анод часто изготавливают из металла покрытия. Гальванические покрытия на изделия обычно наносят с целью защиты от коррозии, часто они выполняют и декоративную

функцию, иногда обеспечивают поверхности изделия особые механические свойства. Как уже говорилось, наносить на изделия можно как индивидуальные металлы, так и сплавы. Иногда покрытия делают многослойными со слоями из разных металлов.

Гальваностегия имеет широкое распространение, ни один машиностроительный завод не обходится без цеха гальванопокрытий.

Гальванопластика занимается получением точных металлических копий с рельефных предметов. При этом на неметаллическую форму наносят тонкий слой токопроводящего материала, например, графитового порошка, и катодно осаждают слой требуемой толщины меди, никеля или другого металла. Далее металлическую копию отделяют от неметаллической формы. При помощи одной формы можно получить большое количество копий. Методом гальванопластики получают матрицы для прессования изделий, печатные схемы, медали, барельефы и даже скульптуры. В частности, способом гальванопластики изготовлена квадрига Большого театра в Москве. Гальванопластика дает возможность получения тонкостенных бесшовных труб и тонкостенных изделий сложной формы.

3.5.4. Электрохимическая обработка металлов. Способность металлов



анодно растворяться при электролизе может быть использована для электрохимической обработки металлов.

Например, подобрав подходящий для данного металла электролит, можно осуществить **электрохимическое полирование**, схема которого показана на рис. 3.3.

Как известно, плотность тока обратно пропорциональна площади электрода (см. ч. I, раздел 1.1.4). Выступы микронеровностей на

Рис. 3.3. Схема электрохимического полирования:

- 1 – катод-инструмент; 2- электролит;
- 3- пленка; 4- деталь-анод.

поверхности изделия имеют малую площадь, поэтому они растворяются в первую очередь и с большой скоростью. Кроме того, толщина оксидной пленки на выступах меньше, чем во впадинах, что также способствует преимущественному растворению выступов.

В результате поверхность изделия, подсоединенного к положительному полюсу источника тока, сглаживается и может быть доведена до зеркального блеска. Электрохимически можно также производить **травление** (удаление с поверхности металла оксидных пленок, образующихся при термической или химической обработке заготовок и деталей), **удалять заусенцы** в труднодоступных местах деталей, например с кромок перекрещивающихся отверстий, с крупномодульных шестерен и шлицевых валов, удалять из деталей остатки разрушенного инструмента.

Чрезвычайно большое значение имеет так называемая **электрохимическая размерная обработка** (ЭХРО), или электрохимическое фрезерование. ЭХРО служит для придания заготовке нужной формы и размеров. В отличие от процессов электрохимической обработки, рассмотренных выше, которые выполняются в

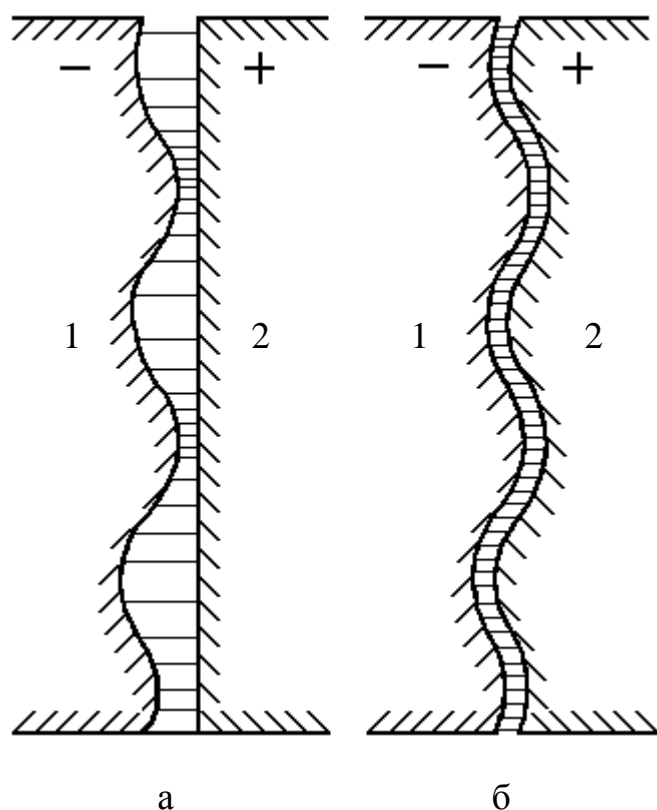


Рис. 3.4. Схема электрохимической размерной обработки

1 – катод-инструмент; 2 – деталь

не обновляемом или мало обновляемом растворе электролита, ЭХРО происходит при непрерывном обновлении электролита, под давлением прокачиваемого через межэлектродный зазор. Межэлектродный зазор очень мал (до 0,1 мм), что обеспечивает высокую точность формообразования и уменьшает омическое сопротивление электролита. Заготовка является анодом, а так называемый катод-инструмент имеет рабочий профиль, соответствующий форме окончательно обработанной детали. На рис. 3.4 представлена схема

ЭХРО. Катод – инструмент в процессе обработки подается по направлению к детали, и первоначально ровная поверхность заготовки (рис. 3.4, а)

приобретает форму, соответствующую форме катода (рис.3.4, б). Широко распространены станки для электрохимической прошивки отверстий и получения полостей в деталях. В этом случае раствор электролита подают через отверстие в полом катоде-инструменте (рис.3.5).

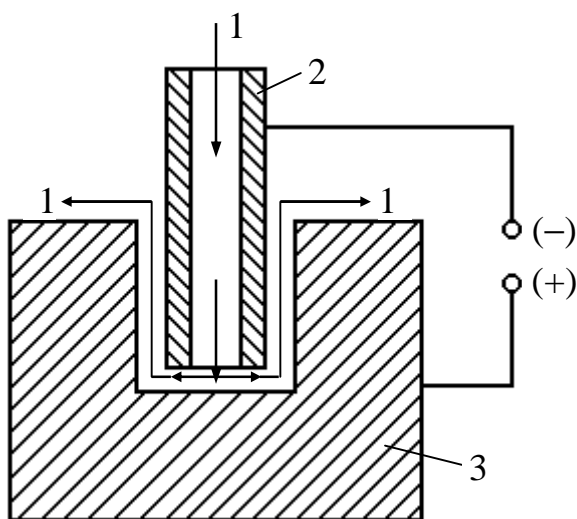


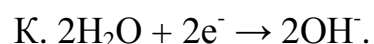
Рис. 3.5. Схема электрохимической прошивки отверстий

1 – направление подачи электролита;
2 – катод-инструмент; 3 – заготовка-анод.

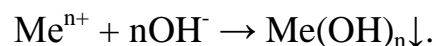
На таких станках в считанные минуты можно прошить отверстия сложной формы или, например, очень малого диаметра в целой стопке заготовок. При подаче катода-инструмента соответствующего профиля к вращающейся заготовке могут быть изготовлены детали сложной формы типа тел вращения (рис. 3.6).

Электролиты, применяемые для ЭХРО, представляют собой нейтральные растворы солей или растворы щелочей. Например, для обработки деталей из Ni, Cu, Co, Ti, нержавеющей сталей применяют 10 – 25%-ные растворы NaCl, из Al, Zn, Sn – 15–30%-ные растворы NaNO₃, из Mo и W – 10–20%-ные растворы NaOH.

Чаще всего при ЭХРО протекают следующие электродные процессы:



Вторичный процесс



Образующиеся пузырьки водорода и шлам, состоящий из нерастворимых гидроксидов металлов, уносятся потоком электролита.

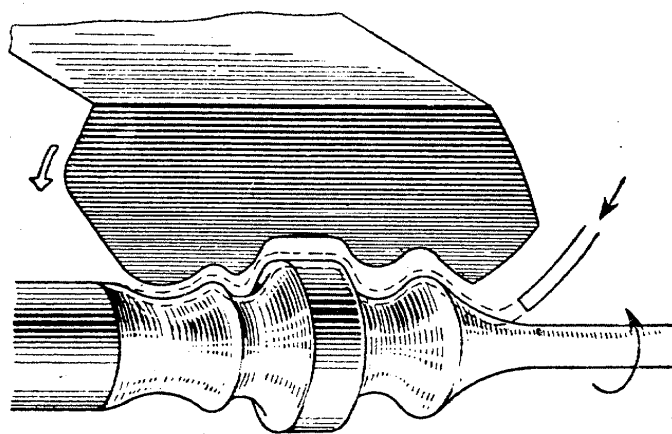


Рис. 3.6. Схема электрохимического точения валов

Метод ЭХРО имеет много достоинств. Во-первых, его производительность очень велика. Металл растворяется с высокой скоростью, не образуется стружка, в поверхностных слоях металла не возникает структурных изменений, наклепа и остаточных напряжений, а значит, детали, обработанные подобным образом, более устойчивы к коррозии. Все это выгодно отличает ЭХРО от механической об-

работки металлов. Очень важным является и то, что с помощью ЭХРО можно обрабатывать сверхтвердые или, наоборот, слишком вязкие сплавы, которые с трудом поддаются механической обработке, так как скорость анодного растворения металла не зависит от его механических свойств. Например, штампы из твердых сплавов с помощью ЭХРО могут быть получены в 8 – 10 раз быстрее, чем механическим способом. При этом штампы можно обрабатывать в закаленном состоянии, без термической обработки, а значит, можно применять более твердые материалы с большим сроком службы. ЭХРО имеет смысл применять и в тех случаях, когда металл в принципе легко поддается механической обработке, однако деталь должна иметь сложную форму. Например, криволинейный профиль поверхности лопаток газовых и паровых турбин трудно получить механическим способом, а с помощью ЭХРО это достигается легко.

Еще одним важным достоинством ЭХРО является то, что катод-инструмент не соприкасается с обрабатываемой поверхностью, а значит, и не изнашивается. С помощью одного катода-инструмента, изготовленного из легкообрабатываемого металла (латуни, нержавеющей стали) можно обработать большое число деталей.

Недостатками ЭХРО являются большой расход электроэнергии и электролита, а также необходимость регенерации электролита.

ГЛАВА 4. Коррозия металлов и сплавов

Коррозией металлов и сплавов называют их самопроизвольное разрушение (окисление) вследствие взаимодействия с окружающей средой.

Следует отметить, что термин «коррозия» имеет не столько научное, сколько инженерное значение. Окисление (и в связи с этим разрушение) металла может производиться и преднамеренно. Мы уже сталкивались с необратимым самопроизвольным растворением анода в гальваническом элементе. В этом случае разрушение металла анода является платой за получаемый электрический ток, и его нельзя считать коррозией. С другой стороны, если при неправильном хранении гальванического элемента возникнет короткое замыкание, и начнется разряд элемента, то в этом случае окисление анода, несомненно, может считаться коррозией. Нельзя считать коррозией и растворение металлов в кислотах с целью получения солей.

Таким образом, коррозия представляет собой в лучшем случае **бесполезное**, а чаще **вредное** разрушение металлов, протекающее независимо от нашего желания и вопреки ему.

Среда, в которой металл подвергается коррозии, называется **коррозионной** или **агрессивной**. При этом образуются **продукты коррозии**: химические соединения, содержащие металл в окисленной форме, то есть в его естественном природном состоянии, том состоянии, в котором металл содержится в земной коре.

В результате коррозии безвозвратно теряется металл, получение которого связано с большими затратами энергии, труда, денежных средств. Это так называемые **прямые потери** от коррозии, которые в промышленно развитых странах могут достигать 1,25 % от валового национального продукта. Но еще большими могут быть **косвенные потери** от коррозии. Например, при коррозии нефтепровода при незначительных потерях металла происходит разлив нефти, что приводит как к потерям нефтепродуктов, так и к огромному ущербу для окружающей среды.

Утечка газа из прокорродировавшего газопровода, кроме материальных потерь, создает опасность взрыва, чреватого человеческими жертвами. И такие взрывы, к сожалению, случались.

Косвенный ущерб проявляется и в том, что в результате коррозионного разрушения отдельных деталей становятся непригодными к эксплуатации дорогостоящие конструкции и аппараты. Иногда при этом возникают аварии различной тяжести.

Потери от коррозии в промышленно развитых странах постоянно возрастают, что связано с загрязнением окружающей среды, в частности атмосферы и водного бассейна, поскольку загрязнения зачастую повышают агрессивность среды.

Поскольку трудно представить нашу жизнь без металла, любой инженер должен иметь представление как о том, почему разрушается металл, так и о том, как уберечь его от разрушения.

По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

Рассмотрим вначале коррозию, протекающую по электрохимическому механизму.

4.1. Электрохимическая коррозия

Электрохимической коррозии металлы подвергаются в электропроводной среде, то есть в присутствии растворов электролитов. Причем, электролитами могут служить как искусственно приготовленные растворы (в химических реакторах, травильных ваннах и т.п.), так и природные растворы – морская или речная вода, влага, сконденсировавшаяся на поверхности металлов из воздуха в результате суточного перепада температур, дождевая вода, почвенная влага и т.п.

4.1.1. Классификация процессов электрохимической коррозии по условиям протекания. Электрохимическая коррозия может протекать в самых разнообразных условиях. В зависимости от этих условий можно выделить следующие виды коррозии.

1. **Атмосферная коррозия** – коррозия металлов в атмосфере влажного воздуха или любого другого влажного газа.
2. **Коррозия при погружении в раствор электролита** – кислотная, щелочная, солевая, морская, речная и т.п. коррозия.
3. **Подземная коррозия** – коррозия металлов в почвах и грунтах. Например, коррозия стальных подземных трубопроводов.
4. **Биокоррозия** – коррозия металлов под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов. Например, тионовые бактерии превращают различные соединения серы в серную кислоту. Скорость этого процесса возрастает при доступе кислорода, в результате чего грунтовые воды могут превратиться в раствор серной кислоты с довольно высокой концентрацией, вызывающий очень интенсивную коррозию. С такой проблемой, в частности, столкнулись метростроители в Киеве во время прокладки новой линии метро кессонным методом, при котором в забой непрерывно при повышенном давлении подавали воздух. Пески же, через которые проходила трасса, содержали довольно много пирита FeS_2 . В результате для уменьшения активности бактерий пришлось менять метод проходки.
5. **Коррозия блуждающими токами.** Блуждающие токи возникают в результате утечки тока с рельсов электротранспорта, от работающих сварочных агрегатов, с заземлений постоянного тока и т.п.

6. **Контактная коррозия** - вызванная контактом металлов, имеющих разные потенциалы в данном электролите.
7. **Структурная коррозия**, связанная со структурной неоднородностью металла.
8. **Щелевая коррозия**, возникающая в щелях и зазорах между металлами, а также между металлом и неметаллическим материалом.
9. **Коррозия под напряжением** - коррозия металлов при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений.
10. **Коррозионная кавитация**, возникающая при наличии ударного воздействия коррозионной среды (например, разрушение лопастей гребных винтов морских судов).
11. **Коррозионная эрозия**, возникающая при одновременном воздействии коррозионной среды и трения.

4.1.2. Химизм процессов, протекающих при электрохимической коррозии. При самопроизвольном протекании электрохимического процесса электроны перемещаются от анода к катоду. Для создания пути для электронов необходим **контакт** между электродами, имеющими разные потенциалы. Контакт может быть непосредственным или с помощью проводника.

Если этот контакт имеется, а среда электропроводна, коррозия протекает по электрохимическому механизму.

Во всех случаях при протекании электрохимической коррозии образуются **короткозамкнутые** макро- или микрогальванические элементы (**гальванические пары**). В макроэлементах катодные и анодные участки можно различить невооруженным глазом, в микроэлементах – только под микроскопом.

Независимо от того, как возникла гальваническая пара, металл, имеющий **меньший потенциал**, является в ней **анодом**, а электрод (не обязательно металл), имеющий **большой потенциал**, – **катодом**.

При этом следует иметь в виду, что гальваническая пара представляет собой неравновесную электрохимическую систему (см. ч. I, раздел 1.1.4), и потенциалы электродов **не равны** стандартным электродным потенциалам (см. ч. I, табл. 1.2 и 1.3). При изучении коррозии потенциалы электродов в каждом конкретном электролите приходится измерять экспериментально.

Однако для **ориентировочной** оценки работы коррозионного гальванического элемента можно воспользоваться значениями стандартных электродных по-

тенциалов, так как последовательность расположения металлов в ряду потенциалов в разных электролитах, как правило, соответствует их последовательности в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. 1.1).

Правда, бывают и исключения. Примером такого исключения являются потенциалы алюминия и цинка в 3%-ном растворе NaCl. Стандартные потенциалы для этих металлов составляют $E_{Al}^{0\ 3+ / Al} = -1,67$ В и $E_{Zn}^{0\ 2+ / Zn} = -0,76$ В, то есть $E_{Al}^{0\ 3+ / Al} < E_{Zn}^{0\ 2+ / Zn}$. Как видно из таблицы 1.2, в 3 %-ном растворе NaCl $E_{Al} = -0,63$ В, а $E_{Zn} = -0,83$ В, то есть $E_{Zn} < E_{Al}$.

Если в контакте находятся, например, металлы Me_1 и Me_2 , и $E_{Me1} < E_{Me2}$, то Me_1 является анодом. Зная это, можно записать уравнение **анодного процесса**



который и представляет собой собственно коррозию, то есть разрушение металла.

Запомним, что в гальванической паре **коррозии подвергается металл, являющийся анодом**. Ионы Me_1^{n+} переходят в раствор, а электроны, благодаря контакту, перетекают на Me_2 (катод). Если бы электроны не связывались никакими окислителями, то в результате поляризации электродов (увеличения E_A и уменьшения E_K) коррозия быстро бы прекратилась. Но в электролите обычно есть окислители, которые, восстанавливаясь на катоде, связывают электроны, что приводит к **деполяризации** катода. Разность потенциалов катода и анода сохраняется, и коррозия продолжается. Окислители, которые восстанавливаются на катоде при коррозии, называют **деполяризаторами**. Каким именно будет катодный процесс, зависит от условий протекания коррозии, от того, какой деполяризатор преобладает в коррозионной среде. Этим же, в конечном счете, определяется и состав продуктов коррозии.

Если в растворе электролита имеются сильные специфические окислители (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, Fe^{3+} и т.п.), то деполяризаторами могут быть они. При **отсутствии специфических окислителей** деполяризаторами являются молекулы растворенного в электролите кислорода (кислородная деполяризация) или ионы H^+ (водородная деполяризация).

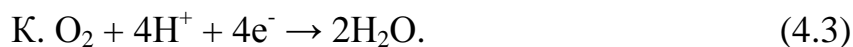
Кислородная деполяризация может протекать в нейтральной, щелочной и кислой среде.

В **нейтральной и щелочной** среде катодный процесс протекает по уравнению



Таким является катодный процесс при атмосферной коррозии, в растворах солей, в морской или речной воде, в нейтральной почве или грунте.

В **кислой** среде в электролите, насыщенном кислородом, катодный процесс протекает по уравнению



Такой катодный процесс наблюдается в растворах слабых кислот, контактирующих с воздухом, в пленке кислоты на поверхности металла, в кислой почве или грунте, а также при коррозии в растворах сильных кислот в тех случаях, когда в гальванической паре $E_A > 0$.

Водородная деполяризация наблюдается в растворах сильных кислот в тех случаях, когда в гальванической паре $E_A < 0$, и протекает по уравнению



Такой катодный процесс происходит, например, при травлении сталей в растворе H_2SO_4 или HCl с целью удаления окалины с их поверхности.

В некоторых случаях возможно протекание **смешанной** водородно-кислородной деполяризации.

При электрохимической коррозии, как и в гальваническом элементе, происходит

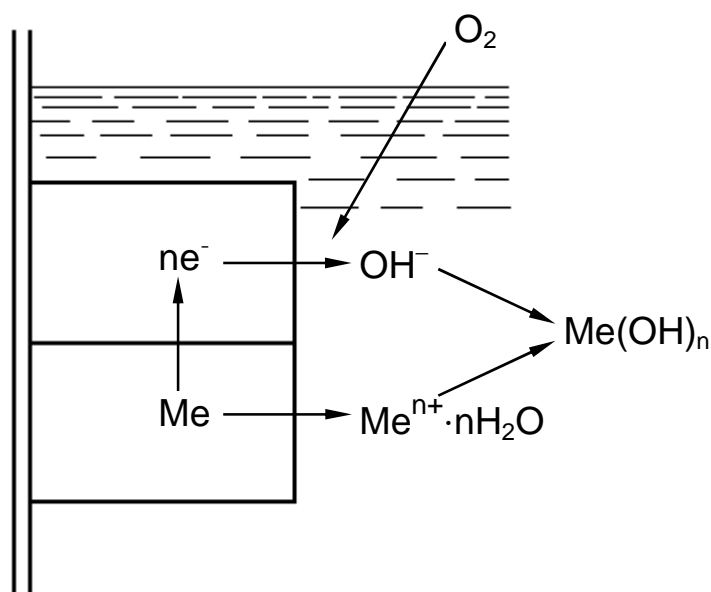


Рис.4.1. Схема образования продукта коррозии при коррозии с кислородной деполяризацией

направленное перемещение электронов от анода к катоду, однако использование энергии электрического тока при этом невозможно: она переходит в тепловую энергию и бесполезно рассеивается.

Если коррозия протекает с кислородной деполяризацией в нейтральной или слабощелочной среде, а катод и анод находятся в непосредственной близости друг к другу, то возможно протекание **вторичных** (химических) процессов.

Гидратированные ионы металла, встречаясь с ионами OH^- (рис 4.1), образуют нерастворимый гидроксид:



Если коррозия протекает при погружении в раствор электролита, то образование нерастворимого гидроксида происходит на некотором расстоянии от поверхности металла (рис.4.1), и его осаждение на поверхности металла с образованием защитной пленки затруднено. При атмосферной коррозии гидроксид металла осаждается на поверхности металла, где в некоторых случаях может претерпевать дальнейшие превращения (например, окисляться кислородом воздуха, дегидратироваться с образованием оксидов металлов). В этом случае труднорастворимые продукты коррозии образуют на поверхности пленку, которая в большей или меньшей степени изолирует металл от контакта с электролитом, т.е. обладает **защитными свойствами**. Такую пленку называют **пассивной**. Чем в большей степени пассивируется поверхность металла, тем медленнее протекает коррозия. В некоторых случаях пассивная пленка на металлах может образоваться и при погружении металла в электролит. Легко пассивирующимися металлами являются Cr, Fe, Al, Mo, W и др.

Зависимость скорости коррозии от потенциала для пассивирующихся металлов показана на рис. 4.2.

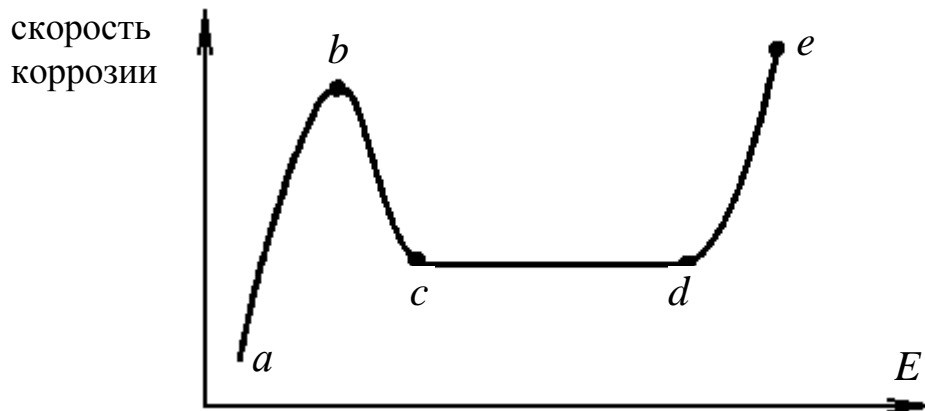


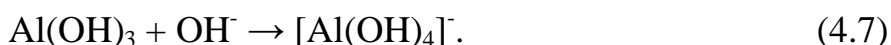
Рис. 4.2. Зависимость скорости коррозии пассивирующегося металла от потенциала

Вначале анодное растворение металла происходит с возрастающей скоростью (участок ab кривой на рис.4.2). При потенциале, соответствующем точке b , начинается образование защитной (пассивной) пленки, и скорость коррозии уменьшается (участок bc). На участке cd сформировавшаяся пассивная пленка очень сильно уменьшает скорость коррозии (в некоторых случаях коррозия прак-

тически прекращается). При потенциале, соответствующем точке d , происходит потеря пассивности (перепассивация) и резкое увеличение скорости коррозии (участок de). Растворение пассивной пленки может происходить по разным причинам. Например, если металл проявляет переменную валентность, при потенциале, соответствующем точке d , возможно ее дальнейшее окисление. Если металл образует амфотерные оксид и гидроксид, то растворение пленки становится возможным при сильном подщелачивании электролита. В частности, в случае алюминия растворение пассивной пленки протекает по уравнениям



и



Поэтому металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, нестойки к коррозии в щелочной среде. В то же время, металлы, образующие труднорастворимые основания, в щелочной среде довольно устойчивы (например, сплавы на основе железа). Потеря пассивности может наступить также при большой концентрации анионов-активаторов, в частности, хлорид-ионов. Ионы Cl^- , проникая к положительно заряженной поверхности металла, помогают катионам металла вырваться из кристаллической решетки и перейти в раствор. А так как хлориды металлов чаще всего растворимы и не образуют защитной пленки, коррозия в присутствии ионов Cl^- усиливается. Именно поэтому так интенсивно корродируют металлы в морской воде, концентрация хлорид-ионов в которой высока.

Особый интерес представляет состав продуктов коррозии железа, так как сплавы на основе железа являются наиболее распространенными конструкционными материалами. Если железо является анодом, то оно растворяется с образованием ионов Fe^{2+} :



В результате вторичного процесса образуется гидроксид железа (II):



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ неустойчив и легко окисляется кислородом воздуха:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ может постепенно дегидратироваться (отщеплять воду):



Продукты электрохимической коррозии железа называют **ржавчиной**. Как видим, ржавчина имеет сложный состав.

В **кислой среде** пассивную пленку на поверхности металла могут образовывать труднорастворимые соли. Например, свинец устойчив в кислых сульфатных растворах, так как пленка, состоящая из сульфата свинца (II) ($PbSO_4$) обладает хорошими защитными свойствами.

Если же катионы металлы не образуют труднорастворимых солей с анионами электролита, то коррозия в кислой среде протекает беспрепятственно и потому наиболее опасна.

Можно рекомендовать рассматривать процессы, происходящие при электрохимической коррозии, в следующем порядке.

1. Сравнить потенциалы электродов гальванической пары и, исходя из того, что $E_A < E_K$, определить, какой электрод в паре будет анодом, а какой – катодом.
2. Записать уравнение анодного процесса (собственно коррозии).
3. Исходя из условий, в которых протекает коррозия, выбрать соответствующий катодный процесс.
4. Если возможны вторичные процессы, записать их уравнения.
5. Определить возможный состав продуктов коррозии и оценить их влияние на дальнейшее протекание коррозии.

4.1.3. Виды коррозионных пар. Короткозамкнутые гальванические элементы (коррозионные, или гальванические пары) могут возникать по-разному. Рассмотрим основные виды коррозионных пар с точки зрения природы составляющих их электродов.

1. Коррозионная пара, возникающая при **контакте двух разных металлов**.

В этом случае коррозию принято называть **контактной**. Разные металлы в одном и том же электролите имеют разные потенциалы. Процессы, протекающие при электрохимической коррозии, в этом случае определяются электродными потенциалами металлов в данном электролите и составом раствора электролита.

Контакт двух разных металлов в присутствии электролита может возникать, например, при повреждении металлического покрытия, нанесенного на основной (защищаемый) металл. При этом возможны два случая, показанные на рис.4.3. Если потенциал металла покрытия больше потенциала защищаемого металла (никелевое покрытие на железе на рис. 4.3, а), то при нарушении такого покрытия в

возникшем коррозионном элементе металл покрытия является катодом, поэтому покрытие называют **катодным**. Защищаемый металл (железо) является анодом

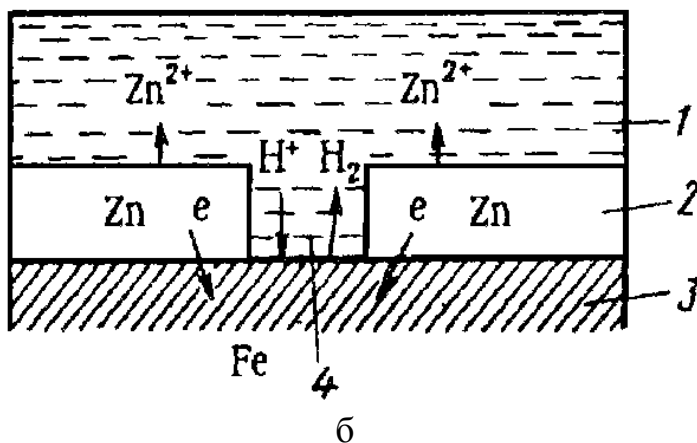
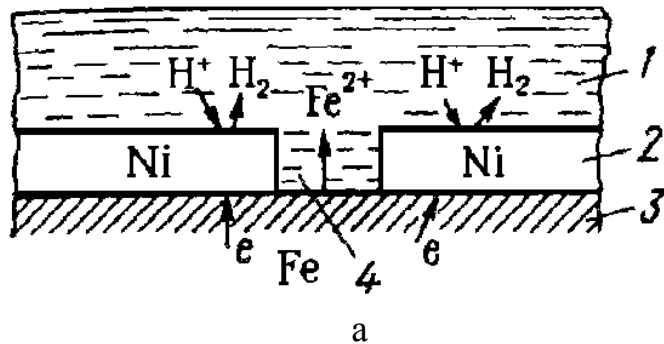


Рис.4.3. Схема коррозии в кислотном растворе при нарушении катодного (а) и анодного (б) покрытий:

- 1 – раствор кислоты; 2 – покрытие;
- 3 – основной металл; 4 – трещина или пора.

коррозионной пары, и именно он подвергается коррозии. Отметим, что поскольку потенциал железа в растворе кислоты отрицателен, коррозия протекает с водородной деполяризацией. Таким образом, катодное покрытие, будучи поврежденным, не просто перестает защищать основной металл, а провоцирует и интенсифицирует его коррозию. Если потенциал металла покрытия меньше потенциала защищаемого металла, то анодом возникшей коррозионной пары является металл покрытия (цинковое покрытие на железе на рис. 4.3, б), поэтому покрытие называется **анодным**. Коррозии подвергается металл покрытия, а на защищаемом металле протекает катодный процесс.

Таким образом, анодное покрытие, даже если оно повреждено и больше не изолирует металл от окружающей среды, продолжает защищать основной металл уже электрохимически.

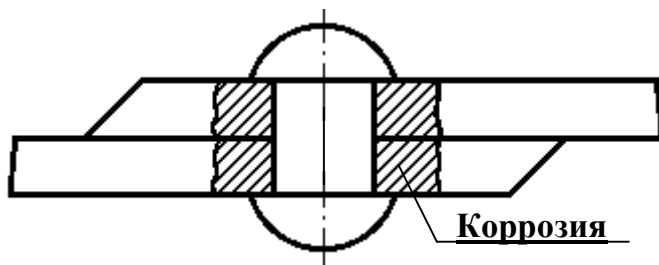


Рис. 4.4. Соединение железных листов медной заклепкой

Серьезной конструкционной ошибкой является применение крепежных деталей из одного металла для соединения листов или деталей, изготовленных из другого металла.

На рис. 4.4 показано соединение железных листов медной заклепкой. В образовавшейся коррозионной паре

железо является анодом, а медь – катодом. В местах контакта будет происходить коррозия железа, отверстие будет расширяться, и рано или поздно заклепка выпадет. И примеров возникновения таких контактных пар можно привести очень много.

Рассмотренные гальванические пары являются примерами коррозионных **макроэлементов**.

Контактная коррозия с образованием микроэлементов происходит на поверхности сплавов, состоящих из разных металлов. На рис. 4.5, а показан сплав, в котором основной металл является анодом, а включения другого металла – катодом. На рис.4.5, б показаны анодные включения в основной металл, являющийся катодом.

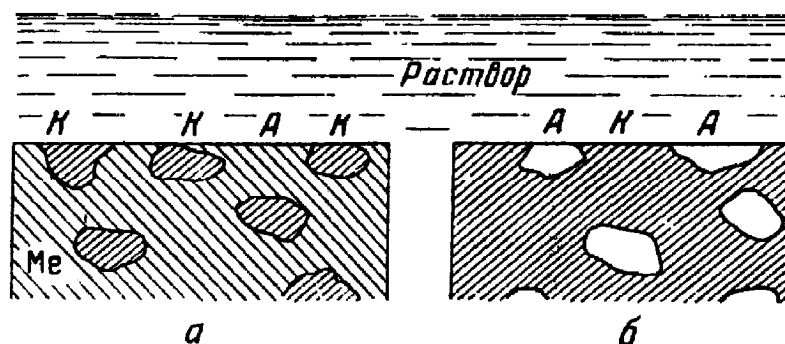


Рис.4.5. Возникновение коррозионных микроэлементов на поверхности сплава: а – включение – катод (К), основной металл – анод (А); б – включение – анод (А); основной металл – катод (К)

2. Коррозионная пара, возникающая при контакте **металла с его соединением или с неметаллом**, обладающими электронной проводимостью или полупроводниковыми свойствами. Такими соединениями могут быть, например, карбиды, оксиды, нитриды металлов, интерметаллические соединения (химические соединения, состоящие из двух металлов). Во всех случаях металл имеет меньший потенциал, чем его соединения или неметаллические включения, например, графит. На рис. 4.6 показана схема коррозии стали с водородной и кислородной деполяризацией.

Включения цементита Fe_3C или графита образуют катодные участки на поверхности стали, участки основного металла (железа) являются анодными и корродируют. Таким образом, катодные включения в металл ускоряют его коррозию. Поэтому чистые металлы обычно более устойчивы к коррозии, чем технические. За-

медление коррозии при наличии в металле катодных включений возможно только для металлов, пассивирующихся в данном электролите. В этом случае наличие катодной составляющей облегчает наступление пассивного состояния. Например, серый чугун более устойчив в азотной кислоте, чем чистое железо.

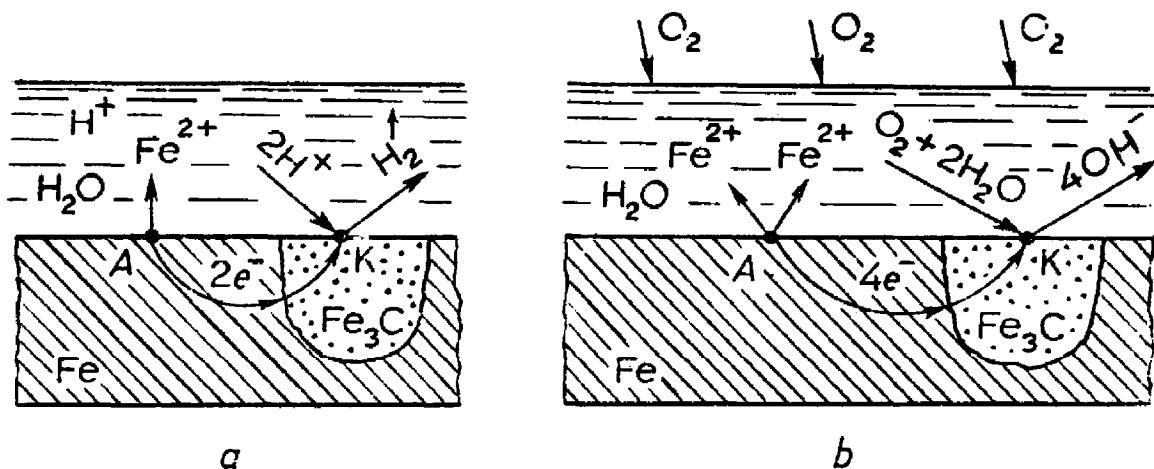


Рис. 4.6. Схема коррозии стали:

а – с водородной деполяризацией; б – с кислородной деполяризацией

3. Коррозионная пара, возникающая в результате **различия концентрации электролита или воздуха, растворенного в жидком электролите, у разных участков поверхности одного и того же металла.**

Наибольшее значение имеют так называемые **пары дифференциальной аэрации**, когда доступ кислорода к разным участкам поверхности металла неодинаков.

Например, если на стальную пластинку нанести каплю раствора соли (рис. 4.7), она смачивает поверхность металла и приобретает форму полушария. Кислород, растворяясь в электролите, достигает поверхности пластинки, но неравномерно – в центре капли к поверхности металла попадает меньше кислорода, чем у краев капли, что приводит к появлению разности потенциалов между этими участками. При этом центральная (менее аэрируемая) часть становится анодом, а по краю капли возникает кольцевой катодный участок. Как видно из рис. 4.7, б, вначале образуются ионы Fe^{2+} (соль $FeCl_2$ хорошо растворима в воде). Встречаясь с ионами OH^- , образовавшимися на катоде, они образуют нерастворимый гидроксид $Fe(OH)_2$. Таким образом, на поверхности металла под каплями электролита образуются коррозионные язвы.

Неравномерная аэрация возникает также при наличии щелей, трещин и зазоров в металлических конструкциях. Особенно много таких трещин и зазоров вблизи сварных швов.

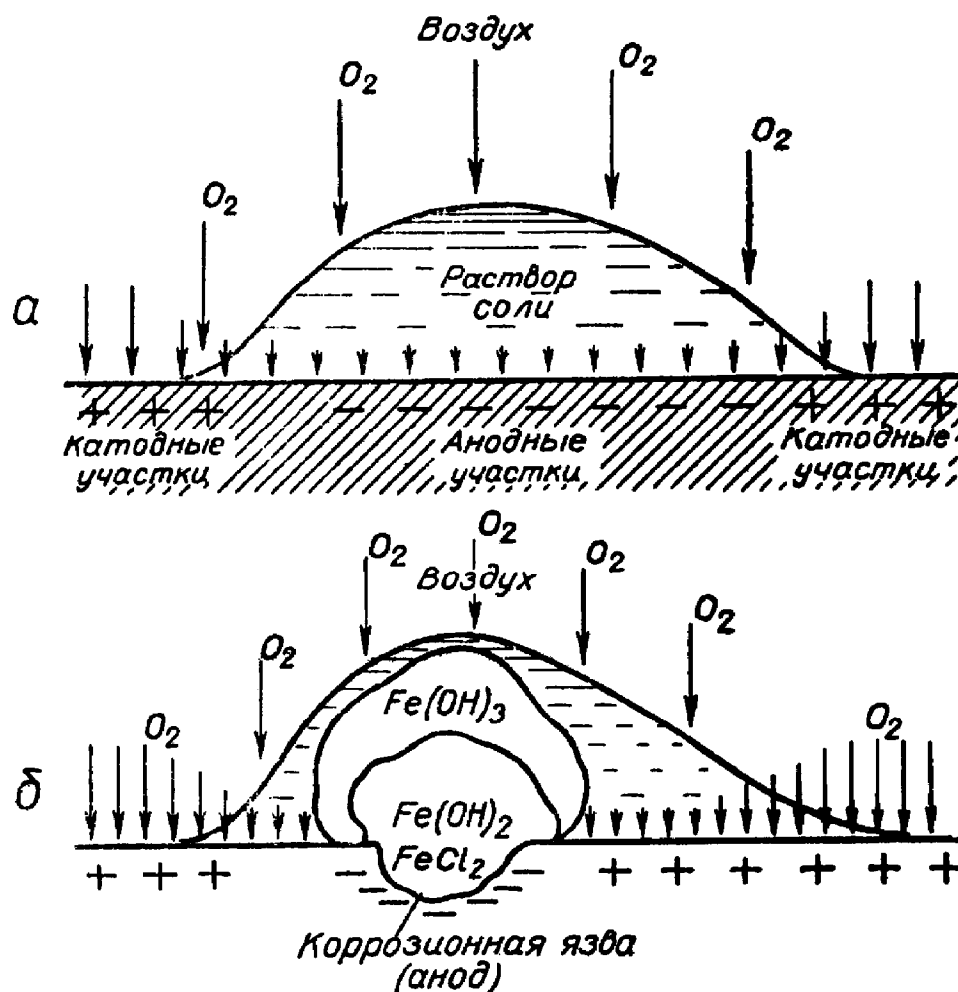


Рис. 4.7. Схема образования коррозионной язвы под каплей электролита:
 а – начальная стадия возникновения коррозионной пары;
 б – результат коррозии

Стенки и дно углублений, доступ кислорода к которым затруднен, становятся анодами по отношению к наружной поверхности. Образовавшиеся продукты коррозии ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$) закупоривают щель, что приводит к тому, что доступ кислорода к стенкам и дну углубления практически прекращается. Разность потенциалов увеличивается еще больше, и коррозионный процесс усиливается. В результате образуется глубокая и широкая коррозионная раковина.

За счет неравномерной аэрации часто происходит и подземная коррозия (рис.4.8). Если над трубопроводом с нарушенной изоляцией, пролегающим под землей, песчаные участки, хорошо пропускающие воздух, чередуются с плотны-

ми, например, глинистыми, то за счет неравномерной аэрации на трубе возникают катодные и анодные участки.

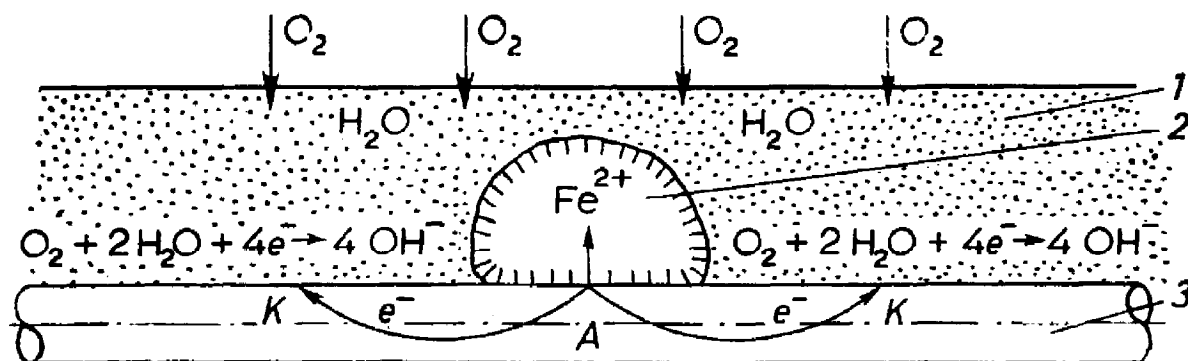


Рис. 4.8. Схема подземной коррозии:

1 – грунт, пропускающий воздух (песок); 2 – плотный грунт (глина); 3 – труба

Анодные участки находятся под породами с меньшей проницаемостью для воздуха. Особенно интенсивно подземная коррозия протекает в кислых почвах.

Коррозия с дифференциальной аэрацией наблюдается и в том случае, если металл не полностью погружен в раствор электролита (коррозия **по ватерлинии**). Такая коррозия происходит, например, в частично заполненных металлических баках, по ватерлинии корпуса судна, находящегося на плаву, и т.п. Коррозионное разрушение развивается вниз от поверхности раздела электролит – воздух.

4. Коррозионные пары, возникающие в результате **различного уровня механических напряжений** на разных участках поверхности одного металла.

Механические напряжения могут быть **внешними** (растяжение, сжатие, кручение и т.п.) и **внутренними**, возникшими в результате деформации металла (например, при прокатке). Во всех случаях участки поверхности металла, испытывающие большую внешнюю механическую нагрузку или имеющие больший уровень внутренних напряжений, имеют меньший потенциал и являются анодами. Таким образом, одновременное воздействие на металл механических нагрузок и коррозионной среды ускоряет его разрушение.

4.1.4. Примеры рассмотрения процессов, протекающих при электрохимической коррозии. При рассмотрении процессов, протекающих при электрохи-

мической коррозии, будем придерживаться порядка, предложенного в разделе 4.1.2.

Коррозия никелированного стального изделия при нарушении покрытия:
а) в растворе сильной кислоты (например, HCl или H₂SO₄); б) в атмосфере;
в) в морской воде.

При нарушении никелевого покрытия и доступе электролита к месту контакта двух разных металлов – никеля и стали – возникает короткозамкнутый (коррозионный) макроэлемент. Так как сталь представляет собой не чистый металл, а сплав, то на ее поверхности имеется множество коррозионных микроэлементов (см. рис. 4.6). Однако при возникновении макроэлемента работа этих микроэлементов блокируется, и стальное изделие можно с коррозионной точки зрения считать изготовленным из основного металла, то есть из железа.

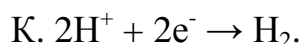
Не имея данных о стационарных потенциалах никеля и стали в рассматриваемых условиях, воспользуемся значениями стандартных потенциалов никеля и железа, не забывая о том, что железо при коррозии окисляется до ионов Fe²⁺.

$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В} < E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В}$, поэтому в возникшей гальванической паре анодом является железо, а катодом – никель. Покрытие катодное.

Рассмотрим **случай а)**. Схема коррозии при повреждении никелевого покрытия в кислотном растворе показана на рис. 4.3, а. Коррозии подвергается анод, то есть железо (защищаемый металл):



Так как $E_A < 0$, то в растворе сильной кислоты деполаризатором являются преимущественно ионы H⁺, и катодный процесс протекает по уравнению



Продуктом коррозии является соль железа (II) – например, FeCl₂ или FeSO₄. Так как эти соли растворимы в воде, они не могут осаждаться на поверхности железа и тормозить процесс коррозии. Коррозия защищаемого металла протекает очень интенсивно.

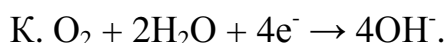
Рассмотрим **случай б)** (атмосферную коррозию).

Анодный процесс в этом случае будет таким же, как и случае а):

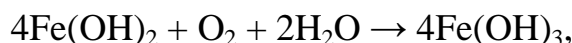
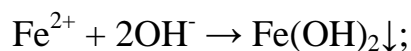


Электролитом является влага, сконденсировавшаяся на поверхности металлов в результате суточного перепада температур или выпавшая в виде дождя.

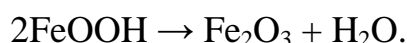
Тонкая пленка (или капли) воды насыщаются кислородом воздуха. Коррозия протекает с кислородной деполяризацией:



Так как катод и анод находятся в непосредственном контакте друг с другом и с атмосферой, возможны следующие вторичные процессы:



а при повышении температуры воздуха возможна дегидратация:



Точный состав продуктов коррозии может быть определен экспериментально в каждом конкретном случае, ведь содержание различных газов (в том числе и агрессивных) в атмосфере разных регионов отличается.

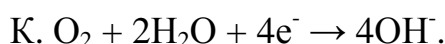
Нерастворимые продукты коррозии (ржавчина) будут осаждаться на поверхности железа и тем самым способствовать пассивации железа и замедлению процесса его коррозии.

Рассмотрим **случай в**). Электролитом является морская вода.

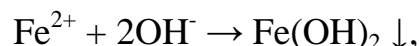
Анодный процесс тот же, что и в случаях а) и б):



Морская вода имеет слабощелочную среду и насыщена кислородом. Коррозия протекает с кислородной деполяризацией:



И далее возможны вторичные процессы:



В отличие от случая б), коррозионная пара не имеет непосредственного контакта с атмосферой, поэтому окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будет протекать медленнее, а дегидратация $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не обязательно будет происходить. Кроме того, поскольку вторичные процессы происходят на некотором расстоянии от поверхности металла (рис. 4.1), осаждение нерастворимых продуктов на поверхности железа затруднено, особенно если происходит движение морской воды относительно поверхности, возникают конвективные потоки и т.п. Высокое содержание в морской воде ионов Cl^- , являющихся депассиваторами, также не способствует образованию защитной пленки на поверхности железа. Поэтому при одном и

том же химизме процессов коррозия этой пары в морской воде будет протекать значительно более интенсивно, чем атмосферная коррозия.

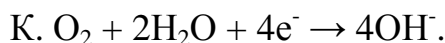
Коррозия оцинкованного стального изделия при нарушении покрытия в водопроводной воде.

Сравним стандартные электродные потенциалы цинкового и железного электродов. $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В} < E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В}$, поэтому в этой паре анодом является цинк, а катодом – железо. Покрытие анодное.

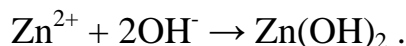
Анодному окислению, то есть коррозии подвергается металл покрытия:



Водопроводная вода содержит растворенный кислород и имеет слабощелочную среду. Коррозия протекает с кислородной деполяризацией:



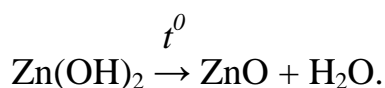
Вторичный процесс



При нарушении анодного покрытия разрушается металл покрытия, а основной металл остается защищенным, пока поверхность оголенного участка не станет слишком большой.

Пленка Zn(OH)_2 является рыхлой, пористой и не обладает высокими защитными свойствами. Кроме того, ее осаждение затруднено, особенно при наличии движения воды.

Однако при высокой температуре ($>70^\circ\text{C}$) происходит дегидратация и уплотнение пленки:



Оксидная пленка довольно хорошо пассивирует цинк, в результате чего его потенциал сильно возрастает (см. рис. 4.2) и становится больше, чем потенциал железа. При **высокой температуре** цинковое покрытие становится **катодным** и при его нарушении не защищает основной металл. Именно поэтому оцинкованные трубы сильно корродируют, если по ним подают горячую воду.

Коррозия подземного трубопровода, проложенного вблизи трамвайной линии.

На трамвайной линии ток от положительного полюса генератора постоянного тока поступает в воздушный провод, а по рельсам возвращается обратно к отрицательному полюсу генератора. На стыках рельсов сопротивление возрастает

ет, и если рельс не имеет достаточной электрической изоляции относительно земли, часть тока ответвляется во влажную почву. Так возникает **блуждающий ток**. Если на пути этого тока окажется плохо изолированная труба, то блуждающий ток устремляется в трубу, являющуюся хорошим проводником, и течет уже не в почве, сопротивление которой достаточно велико, а по трубе. На рис. 4.9 показаны зоны, на которые можно разделить путь прохождения блуждающего тока по трубе.

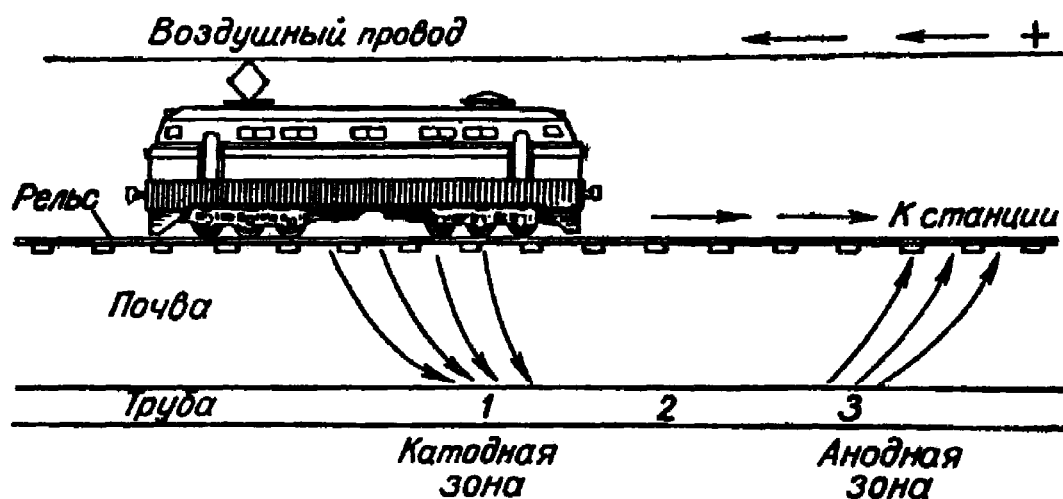
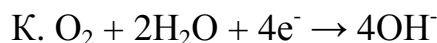
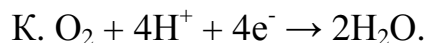


Рис.4.9 Коррозия трубопровода блуждающими токами

Участки входа (зона 1) являются катодными. Катодная зона в коррозионном отношении неопасна. Здесь происходит связывание электронов молекулами O_2 в нейтральной почве по уравнению



в кислой почве по уравнению



Зона 2 – это зона протекания тока по трубе. Эта зона в коррозионном отношении тоже неопасна, хотя величина тока может быть значительной. Известны случаи протекания по трубопроводу тока силой до 300 А. Зона 3 – это участки выхода блуждающего тока из металла трубы в почву.

Именно эта зона является анодной, то есть опасной в коррозионном отношении, причем опасной чрезвычайно, особенно в кислой почве.

Коррозия трубы проявляется в виде глубоких язв. Величина коррозионных разрушений зависит от силы блуждающего тока. При большом токе разрушение может стать сквозным.

4.1.5. Виды коррозионных разрушений. По характеру коррозионных разрушений различают **сплошную (общую)** коррозию, при которой разрушение наблюдается на всей поверхности металла, и **местную** коррозию, при которой разрушению подвержены только отдельные участки поверхности металла. Сплошная коррозия может быть **равномерной** (рис. 4.10, а) и **неравномерной** (рис. 4.10, б). При равномерной коррозии разрушение металла происходит равномерно по всей поверхности (в результате работы множества микроэлементов). При неравномерной коррозии разрушение металла на разных участках поверхности происходит с неодинаковой скоростью, поэтому площадь и глубина разрушения на разных участках оказывается неодинаковыми.

Сплошным, в частности, выглядит разрушение при **селективной (избирательной)** коррозии (рис. 4.10, в), когда разрушению подвергается одна структурная составляющая или один компонент сплава. Примером такой коррозии может быть обесцинкование латуни (сплавов меди с цинком).

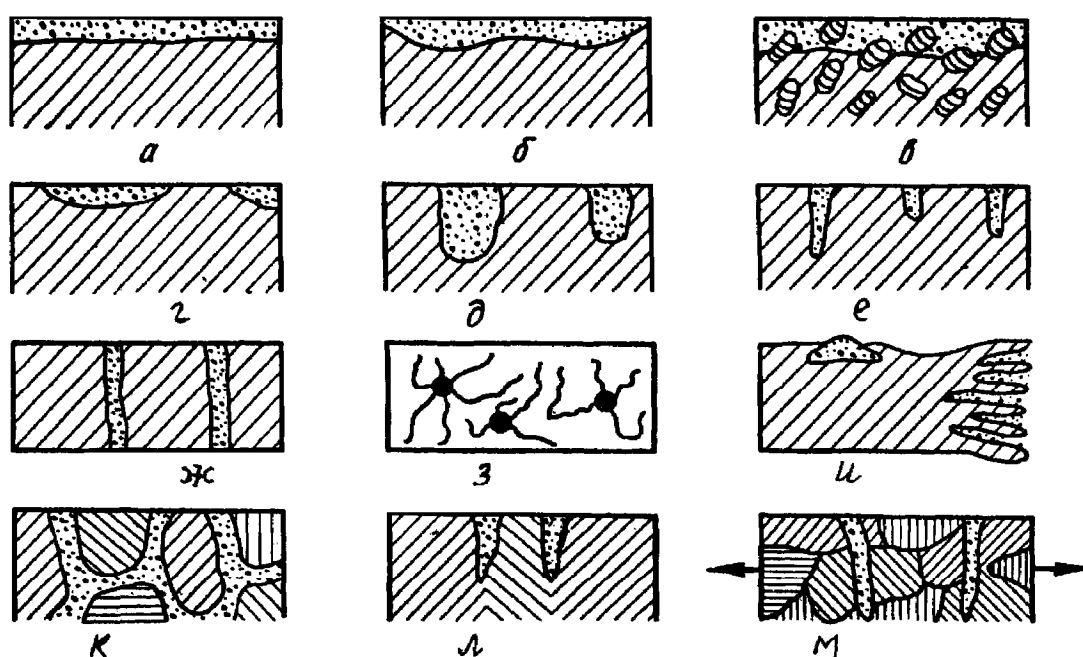


Рис. 4.10. Виды коррозионных разрушений

Сплошная коррозия является, как правило, одним из наименее вредных ее видов. В этом случае металл теряет свои свойства медленно, практически равномерно, что позволяет избежать внезапных аварий, заранее предусмотрев запас толщины или сечения металла, обеспечивающих необходимую прочность на весь предполагаемый срок работы. Правда, потускнение зеркальных поверхностей прожекторов, требует больших затрат для их ремонта или замены новыми.

Значительно более опасными являются местные коррозионные разрушения и особенно некоторые их виды.

При коррозии **пятнами** и **язвенной** коррозии поверхность металла выглядит примерно одинаково, продукты коррозии располагаются неравномерными отдельными пятнами. Разница между этими видами разрушений хорошо видна на рис. 4.10, г и д – коррозия язвами распространяется на значительно большую глубину. Язвенная коррозия особенно опасна для конструкций, которые должны быть герметичными (трубопроводов, емкостей и т.п.).

Точечная коррозия или **питтинг** наблюдается в виде отдельных точечных поражений (рис. 4.10, е), которые иногда еле заметны, но глубоко проникают в металл. Особенно подвержены питтингу пассивирующиеся металлы, например, алюминий, нержавеющие стали. Точечное разрушение металла при этом происходит в местах нарушения пассивной пленки. Питтинг может распространиться настолько глубоко, что разрушение станет **сквозным** (рис. 4.10, ж), поэтому это весьма опасный вид коррозии.

Нитевидная коррозия (рис. 4.10, з) распространяется в виде нитей под неметаллическими защитными покрытиями, например, под слоем лака.

При **подповерхностной** коррозии (рис. 4.10, и) разрушение начинается с поверхности металла, но распространяется преимущественно под поверхностью, что часто приводит к вспучиванию или расслаиванию металла.

Исключительно опасным видом разрушения является **межкристаллитная** коррозия (рис. 4.10, к), при которой разрушается межкристаллитное вещество, цементирующее отдельные зерна (кристаллиты) в прочный металл. При сильном ударе деталь, пораженная межкристаллитной коррозией, может разлететься на мелкие куски или даже рассыпаться в порошок. Особенно коварна межкристаллитная коррозия тем, что внешний вид пораженной детали не изменяется. Правда, догадаться о внутренних разрушениях можно по характерному «деревянному» стуку, который вместо металлического звона издает такая деталь при ударе по ней чем-то металлическим. Межкристаллитной коррозии подвергаются преимущественно нержавеющие стали и некоторые виды чугуна.

Ножевая коррозия (рис. 4.10, л) возникает в сварных или паяных соединениях металлов. Поскольку на границе основного и наплавленного металла при нагревании и последующем охлаждении остаются механические напряжения, раз-

рушение происходит именно на этой границе, и сварной шов выглядит после этого, как разрезанный ножом.

Опаснейший вид коррозии – **коррозионное растрескивание**, при котором коррозионное разрушение связано с внешними или внутренними растягивающими напряжениями. При этом коррозионные трещины могут распространяться по границам зерен (межкристаллитные трещины) или перерезать тело кристаллита (транскристаллитные трещины). Образование транскристаллитных трещин показано на рис. 4.10, м. Особенно подвержены коррозионному растрескиванию высокопрочные стали и сплавы, применяемые для работы при высоких механических нагрузках и имеющие к тому же большие внутренние напряжения.

Коррозионная усталость металла возникает при одновременном воздействии на него коррозионной среды и знакопеременных (растяжение – сжатие) механических нагрузок.

4.1.6. Методы защиты от электрохимической коррозии. Поскольку причины, вызывающие коррозионное разрушение металлов и определяющие вид этого разрушения, многообразны, то и методы борьбы с коррозией также должны быть достаточно разнообразными. Выбор конкретного метода защиты в конкретных условиях должен осуществляться после анализа экономических показателей, экологических последствий применения данного метода, его технической осуществимости.

Рассмотрим основные методы защиты от электрохимической коррозии.

1. Вполне очевидным методом борьбы с коррозией является **выбор химически стойкого в данной среде материала**.

При этом следует помнить, что коррозионная стойкость не является физическим свойством самого металла. В разных средах и даже при разных условиях воздействия одной и той же среды стойкость одного и того же металла может существенно отличаться.

2. Очень важным методом борьбы с коррозией является **создание рациональных конструкций**.

Конструкторам-машиностроителям, а также специалистам по ремонту оборудования, прежде всего, нужно помнить о возможности контактной коррозии при сочетании в одном изделии разных металлов. Чем больше в данных условиях

разность потенциалов контактирующих металлов и чем меньше при этом площадь анода гальванической пары, тем интенсивнее протекает коррозия.

В тех случаях, когда соединения металлов с различающимися электродными потенциалами по конструктивным соображениям избежать нельзя, рекомендуется изолировать металлы друг от друга пластмассами, полимерными пленками, резиной и т.п. Для изготовления втулок можно применять эбонит, текстолит, органическое стекло, фторопласт, полиэтилен и другие материалы. Эффективно также применение защитных покрытий, мастик, герметиков для изоляции мест контактов от окружающей среды.

При конструировании и ремонте оборудования необходимо также позаботиться о ликвидации щелей и зазоров, в которые могли бы попадать влага и грязь. На долговечность оборудования оказывает существенное влияние также конструктивная форма отдельных элементов и конструкции в целом. Нередки случаи, когда неудачные конструктивные решения приводят к сильной коррозии отдельных узлов.

3. Поскольку стойкость одного и того же металла в разных средах может очень сильно отличаться, **обработка коррозионной среды** может уменьшить ее агрессивность по отношению к данному металлу.

Если коррозия протекает с кислородной деполяризацией, то достаточно эффективной может быть **деаэрация электролита**. В некоторых случаях достаточно простого кипячения, так как при повышении температуры растворимость газов уменьшается. Можно осуществлять деаэрацию также пропусканием через раствор инертного газа, например, аргона.

Так как наиболее агрессивной является кислая среда, то **уменьшение кислотности** среды в тех случаях, когда технология процесса это допускает, также способствует уменьшению интенсивности коррозии.

Одним из наиболее эффективных, универсальных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах является использование **ингибиторов** – замедлителей коррозии. Ингибиторы вводятся в коррозионную среду в ничтожно малых концентрациях, их применение не требует принципиальных изменений в технологии производства, позволяет использовать более дешевые конструкционные материалы – ведь ингибиторы снижают интенсивность коррозии в десятки, сотни, а то и тысячи раз, и механические свойства металла при этом полностью сохраняются.

В настоящее время известно большое количество ингибиторов, применяемых для различных металлов в различных условиях эксплуатации. Существуют ингибиторы атмосферной коррозии, ингибиторы для нейтральных, кислых и щелочных сред, маслорастворимые ингибиторы. При выборе ингибитора для конкретных условий эксплуатации необходимы предварительные исследования, которые целесообразно поручать специалистам – коррозионистам.

Наиболее широко ингибиторы применяют в машиностроительной и приборостроительной промышленности, в частности, при консервации изделий для хранения и транспортировки; в металлургической и металлообрабатывающей отрасли (например, при травлении металлов); в теплоэнергетике при очистке котлов и теплообменной аппаратуры от накипи, в отопительных системах.

4. Достаточно очевидным методом защиты от коррозии является **изоляция** металла от коррозионной среды с помощью различных покрытий. Покрытия должны быть прочными, с минимальной пористостью, обладать хорошим сцеплением с поверхностью металла. Выбор вида покрытия зависит, прежде всего, от условий эксплуатации металла.

Различают **металлические** и **неметаллические покрытия**. Металлические покрытия могут представлять собой индивидуальные металлы (Zn, Cd, Al, Ni, Cu, Cr, Ag и др.) или сплавы (Cu – Zn, Zn – Mn и др.). Пока металлическое покрытие сохраняет свою целостность, оно просто изолирует металл от коррозионной среды. Кроме того, металлические покрытия часто являются декоративными, а в некоторых случаях их наносят ещё и для придания поверхности металла специальных механических свойств. Если же покрытие повреждено, возникает коррозионная пара, и в этом случае существенно, каким является покрытие – катодным или анодным. Посмотрим еще раз на рисунок 4.3. Поврежденное анодное покрытие продолжает защищать основной металл от коррозии. Поврежденное катодное покрытие не только не защищает основной металл, но даже усиливает его коррозию. Поэтому катодные покрытия применимы в тех случаях, когда изделие не подвергается механическим нагрузкам, причем покрытие должно быть беспористым, иметь хорошее сцепление с поверхностью основного металла и такой же, как у основного металла, коэффициент термического расширения. Выбирая металл для анодного покрытия, следует выяснить, токсичны ли его ионы и приемлемо ли это для предполагаемых условий эксплуатации.

Металлические покрытия можно наносить различными способами. Если это делают с помощью **электролиза**, то покрытия называют **гальваническими**. Распространённым методом является **погружение** изделия в расплавленный металл покрытия (например, цинк или олово). **Металлизация** (нанесение расплавленного металла на защищаемую поверхность с помощью струи сжатого воздуха) позволяет наносить покрытия на уже собранные конструкции. При использовании **термодиффузионного** метода изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла покрытия, и нагревают. При высокой температуре происходит диффузия металла покрытия в основной металл.

Неметаллические защитные покрытия выполняют изолирующую, а в некоторых случаях и декоративную функцию. Существует множество видов неметаллических покрытий. К ним относятся, в частности, лакокрасочные и полимерные покрытия. При транспортировке и хранении изделий применяют различные смазки, к которым нередко добавляют ингибиторы. Эффективными во многих случаях являются специально нанесенные оксидные пленки. Процесс нанесения на металл оксидных пленок называют в общем случае **оксидированием**. В случае стали этот процесс называют **воронением**, а в случае алюминия – **анодированием**, так как оксидную пленку на алюминий наносят электрохимически, причем, обрабатываемое изделие является анодом. При производстве аппаратов для фармацевтической и пищевой промышленности, предметов домашнего обихода широко используют **эмалирование** – процесс нанесения неорганических эмалей, которые совершенно нетоксичны. Недостатками эмалей являются их хрупкость и способность к растрескиванию при тепловых и механических нагрузках.

Следует иметь в виду, что при нанесении любых покрытий большое значение имеет правильная подготовка поверхности под покрытие.

5. Весьма действенным и широко применяемым методом защиты от коррозии является **электрохимическая защита**. Поскольку при коррозии разрушению подвергается **анод** гальванической пары, то необходимо сделать так, чтобы защищаемый металл был катодом. Этого можно добиться двумя способами: с помощью протекторной защиты и катодной защиты. **Протекторная защита** основана на создании новой гальванической пары (макроэлемента), в которой защищаемый металл станет катодом. С этой целью к нему с помощью проводника подсоединяют пластинку или брусок из металла, обладающего значительно меньшим потенциалом, чем защищаемый металл.

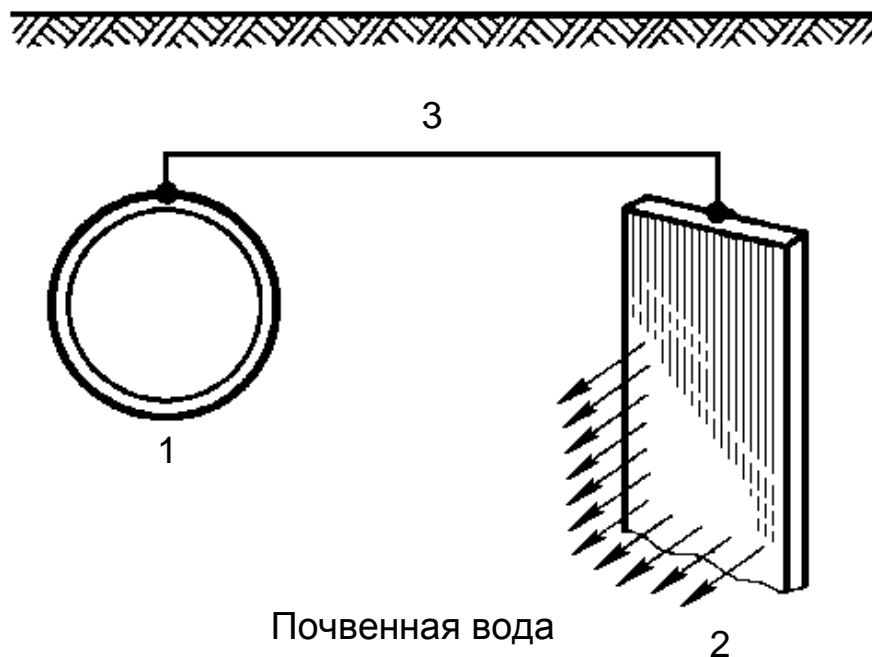


Рис. 4.11. Схема протекторной защиты трубопровода:
1 – труба (в разрезе); 2 – протектор; 3 – проводник

Таким образом можно защитить от коррозии корпус судна в морской воде,

трубопровод, проложенный под землей (рис. 4.11) и т.п. Чаще всего используют цинковые, алюминиевые и магниевые протекторы. Пожертвовав металлом-протектором, добиваются сохранности защищаемого металла. При этом на защищаемом металле протекает катодный процесс, соответствующий условиям коррозии.

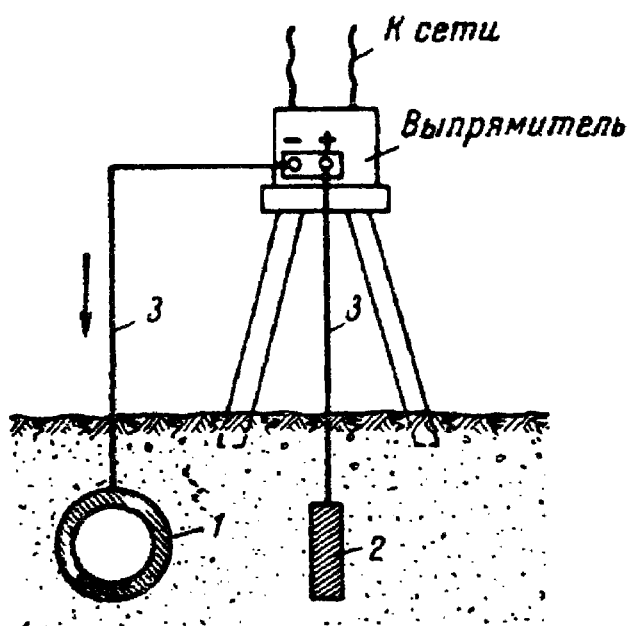


Рис. 4.12. Схема катодной защиты:
труба (в разрезе); 2 – анодное заземление; 3 – соединительные провода.

При **катодной защите** защищаемую конструкцию подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока (рис. 4.12), и она становится катодом. В качестве анода можно использовать любой бросовый металл (металлолом). Недостатком протекторной защиты и катодной защиты с металлическим (рас-

творимым) анодом является необходимость регулярного осмотра и периодической замены разрушившихся анодов. Поэтому анод при катодной защите целесообразно изготавливать из материала, который анодно не растворяется, например, графита, платинированного титана. При катодной защите с нерастворимым анодом в водной среде на аноде образуется кислород, то есть такая система является экологически чистой.

Для металлов, способных пассивироваться, можно применять **анодную защиту**. При этом защищаемая конструкция подключается к положительному полюсу внешнего источника тока и становится анодом. Если напряжение от внешнего источника таково, что на аноде достигается потенциал начала пассивации, то скорость коррозии анода резко снижается (см. рис. 4.2).

4.2. Химическая коррозия металлов

По химическому механизму коррозия металлов протекает в средах, не проводящих электрический ток.

При химической коррозии происходит прямое взаимодействие металла с окислителем окружающей среды, процессы окисления и восстановления происходят в одном и том же месте на поверхности металла. По условиям, в которых происходит коррозия металлов, различают такие виды химической коррозии:

- **газовая коррозия**, которая происходит в атмосфере газов и паров без конденсации влаги на поверхности металла и обычно при повышенных температурах;
- **коррозия в неэлектролитах**, к которым относятся большинство жидких органических соединений, например бензол, толуол, нефть и продукты её переработки.

4.2.1. Газовая коррозия. Чаще всего газовая коррозия происходит в атмосфере воздуха, который, как известно, содержит кислород. Особенно характерна такая коррозия для оборудования в металлургической промышленности, так как многие процессы в металлургии проводятся при высоких температурах.

Взаимодействие металла с кислородом воздуха при повышенной температуре приводит к образованию оксида металла:



Химической коррозии в присутствии кислорода подвергаются почти все металлы. Как исключения можно отметить серебро при температурах 400 К и выше, медь при температурах выше 2000 К. При этих температурах термодинамически возможным становится разложение оксидов этих металлов с образованием металлов.

Чаще всего оксиды образуют на поверхности металла твердую пленку (окалину), и дальнейшее протекание коррозии существенно зависит от свойств этой пленки.

При окислении металлов, проявляющих переменную валентность, может образоваться многослойная пленка, состоящая из оксидов металла в разной степени окисления. Так, окалина, образуемая на железе, имеет сложное строение (рис. 4.13), так как образующийся первоначально оксид FeO затем окисляется до Fe_2O_3 . Fe_3O_4 можно рассматривать как смешанный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

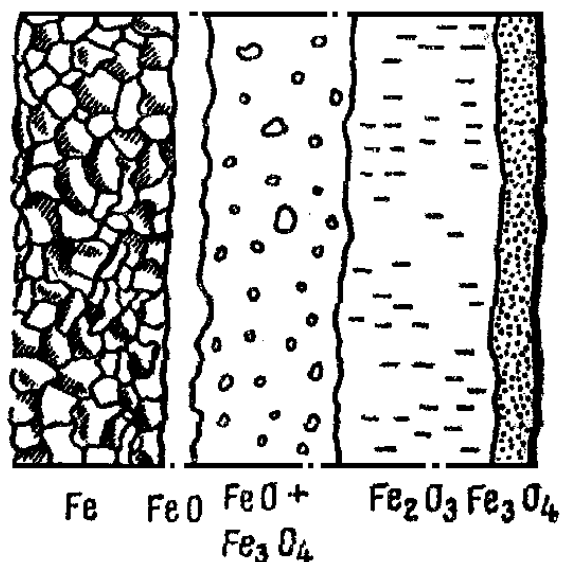


Рис.4.13. Строение окалины на железе а пленка на поверхности металла обладает защитными свойствами.

Разумеется, если образующиеся оксиды металлов при данной температуре являются летучими, то пленка не образуется, и такие металлы неустойчивы к газовой коррозии в атмосфере, содержащей кислород. К этой группе металлов относятся молибден, осмий, иридий, рутений, ванадий, вольфрам.

Защитные свойства пленок зависят от многих факторов. Пленки, возникшие на грубо обработанной поверхности металла, защитными свойствами не обладают. Для образования защитной пленки поверхность металла должна быть гладкой, предварительно отшлифованной и отполированной. Но это еще не все. Даже на

гладкой поверхности защитные свойства пленки зависят от того, покрывает ли образовавшаяся пленка поверхность металла сплошным слоем. Возможность образования сплошной пленки можно предсказать с помощью критерия Пиллинга-Бедвортса, который представляет собой отношение объема образовавшегося оксида ($V_{ок}$) к объему металла, израсходованного на образование оксида (V_{Me}), и может быть рассчитан по формуле

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} = \frac{M_{ок} \cdot r_{Me}}{n \cdot r_{ок} \cdot M_{Me}}, \quad (4.15)$$

где $M_{ок}$ – молярная масса оксида; M_{Me} – молярная масса металла; $\rho_{ок}$ – плотность оксида; ρ_{Me} – плотность металла; n – число атомов металла в молекуле оксида.

Если

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} < 1, \quad (4.16)$$

то пленка не может быть сплошной и защищать металл от дальнейшего окисления. Такие пленки образуются на всех щелочных металлах и металлах II A группы, кроме бериллия и магния.

Если

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} > 1, \quad (4.17)$$

то пленка может быть сплошной.

Однако условие сплошности является необходимым, но недостаточным для проявления пленкой защитных свойств. Если значение критерия Пиллинга – Бедвортса слишком велико, то в растущей пленке возникают внутренние напряжения, способные нарушить целостность пленки, что иногда приводит к полной потере ею защитных свойств.

Опытным путем установлено, что защитными свойствами обладают пленки на металлах, для которых величина критерия Пиллинга – Бедвортса находится в интервале

$$1 < \frac{V_{ок}}{V_{Me}} < 2,5 \quad (4.18)$$

Не способствуют сохранности пленки и внешние механические нагрузки. Большое значение имеют и механические свойства самой пленки, в первую очередь, ее прочность и пластичность, а также сцепление пленки с поверхностью ме-

талла. Эти свойства определяют способность пленки выдерживать внутренние напряжения и внешние нагрузки.

Разрушение защитной пленки происходит и при резких изменениях температуры в том случае, если коэффициенты теплового расширения металла и пленки различаются.

Таким образом, **идеальными защитными свойствами** обладают пленки, удовлетворяющие следующим требованиям:

- пленка образовалась на гладкой поверхности и имеет хорошее сцепление с металлом;
- при образовании пленки соблюдается условие (4.18);
- толщина пленки невелика;
- пленка имеет высокую механическую прочность и пластичность;
- коэффициенты теплового расширения пленки и металла (как линейные, так и объемные) одинаковы.

Защитные свойства реальных пленок на металлах зависят от того, насколько для них выполняются эти требования.

Газовую коррозию может вызывать не только кислород, но и другие газы, в частности, фтор, хлор, SO₂, H₂S, CO, водяной пар. Устойчивость металлов к этим газам зависит от того, образуются ли в процессе коррозии пленки на металлах и каковы защитные свойства этих пленок.

Например, хлориды многих металлов являются летучими при высоких температурах и, следовательно, защитных пленок не образуют. Поэтому газовая коррозия в атмосфере хлора для большинства металлов является очень опасной.

Взаимодействие железа с горячим водяным паром протекает по реакции



При этом образующийся водород растворяется в металле, что приводит к тому, что металл приобретает повышенную хрупкость. Хрупкость металла, возникшую в результате растворения в нем водорода, называют **водородной хрупкостью**.

Основным **методом защиты** от газовой коррозии в атмосфере кислорода или воздуха является использование в качестве конструкционных материалов сплавов, обладающих высокой жаростойкостью и жаропрочностью.

Жаростойкостью называют стойкость материала по отношению к газовой коррозии при высоких температурах. Под **жаропрочностью** понимают способ-

ность материала сохранять при высоких температурах высокую механическую прочность.

Для получения жаростойких сплавов применяют метод легирования такими компонентами, которые улучшают защитные свойства пленок, образующихся при окислении металла. Например, для стали такими легирующими компонентами являются хром, алюминий, кремний.

Азотирование стали, которое в промышленных условиях проводят в атмосфере аммиака при температуре 500 – 650⁰С, приводит к образованию нитридов железа и легирующих металлов. Нитриды создают прочную защитную пленку, а, кроме того, придают поверхностному слою металла повышенную твердость и прочность на истирание.

Эффективным методом борьбы с газовой коррозией при ковке, горячей прокатке, в процессах термообработки металлов и т.п. является создание защитных атмосфер, обеспечивающих безокислительный нагрев стали. Для создания защитных атмосфер в специальных печах могут быть использованы инертные газы (главным образом, аргон), азот.

В некоторых случаях агрессивность газовой атмосферы можно уменьшить путем **очистки** ее от наиболее агрессивных газов. Например, природный газ некоторых месторождений содержит слишком большое количество сероводорода. Транспортировка такого газа по трубопроводам вызывала бы слишком большую коррозию труб. Кроме того, при горении природного газа, содержащего H₂S, в атмосферу попадает сернистый газ (диоксид серы), отравляющий окружающую среду. Установки адсорбционной очистки природного газа приносят тройную пользу – очищают природный газ, что уменьшает коррозию труб и дает мощный природоохранный эффект, а также позволяют получить практически чистый сероводород, из которого затем получают серу и далее серную кислоту.

4.2.2. Коррозия в жидких неэлектролитах. В технике наибольшее значение имеет коррозия металлов в жидком топливе. Входящие в состав жидкого топлива углеводороды и органические растворители при отсутствии влаги не вызывают коррозию металлов. Агрессивным по отношению к металлам жидкое топливо делают имеющиеся в нем различные примеси. Особенно опасны в этом отношении соединения, содержащие серу. Так, присутствующие в нефти и нефтепро-

дуктах меркаптаны (тиоспирты R–S–H) активно разрушают Co, Ni, Pb, Cu, Ag. Сероводород действует на Fe, Pb, Cu, Ag.

Элементарная сера коррозионноактивна по отношению к Cu и Ag.

Иногда коррозия в нефтепродуктах связана с тем, что углеводороды под действием кислорода воздуха окисляются, образуя органические кислоты, весьма агрессивные по отношению ко многим металлам и, прежде всего, к стали.

Попадание в неэлектролиты воды приводит к изменению механизма процесса коррозии. Коррозия становится электрохимической и особенно интенсивно протекает в присутствии солей или кислот.

Борьба с химической коррозией металлов в жидких неэлектролитах связана, прежде всего, с подбором устойчивых в данной среде металлов и сплавов. Определенную роль играет и нанесение защитных покрытий. Например, алюминиевое покрытие придает стали устойчивость к сероводороду.

Рекомендуемая литература

1. Н.В.Коровин. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 559с.
2. Общая химия / под ред. Е.М. Соколовской, Г.Д.Вовченко, Л.С.Гузея. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 724с.
3. В.В.Фролов. Химия (для машиностроительных специальностей вузов). – М.: Высшая школа, 1979. – 559с.
4. Н.П.Жук. Курс коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472с.
5. И.Л.Розенфельд. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1969. – 448с.

Оглавление

	стр.
Глава 3. Электролиз	3
3.1. Сущность электролиза. Напряжение разложения и рабочее напряжение	3
3.2. Электролиз расплавов	4
3.2.1. Электролиз расплава хлорида натрия	4
3.2.2. Электролиз расплава оксида алюминия	5
3.3. Последовательность электродных процессов. Совместный разряд частиц	6
3.4. Электролиз водных растворов	8
3.4.1. Порядок рассмотрения процесса электролиза водного раствора	9
3.4.2. Примеры электролиза водных растворов	11
3.5. Практическое применение электролиза	17
3.5.1. Получение металлов в свободном состоянии	17
3.5.2. Электрорафинирование металлов	17
3.5.3. Гальванотехника	17
3.5.4. Электрохимическая обработка металлов	18
Глава 4. Коррозия металлов и сплавов	21
4.1. Электрохимическая коррозия металлов	23
4.1.1. Классификация процессов электрохимической коррозии по условиям протекания	23
4.1.2. Химизм процессов, протекающих при электро- химической коррозии	24
4.1.3. Виды коррозионных пар	29
4.1.4. Примеры рассмотрения процессов, протекающих при электрохимической коррозии	34
4.1.5. Виды коррозионных разрушений	39
4.1.6. Методы защиты от электрохимической коррозии	41
4.2. Химическая коррозия металлов	46
4.2.1. Газовая коррозия	46
4.2.2. Коррозия в жидких неэлектролитах	50
Рекомендуемая литература	51

Учебное издание

Никифорова Нина Анатольевна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ХИМИЧЕСКАЯ
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ
Часть II**

Учебное пособие

Темплан 2002, поз. 109

Подписано к печати 29.10.02. Формат 60x84 1/16. Бумага типогр. Печать
плоская. Уч.-изд. л. 3,05. Усл. печ. л. 3,02. Тираж 100. Заказ №

Национальная металлургическая академия Украины
49600, Днепропетровск-5, пр. Гагарина,4

Редакционно-издательский отдел НМетАУ