

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Бердичівський фаховий коледж промисловості, економіки та права

С.П.Кукса

КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ ТА СПОСОБИ ЇЇ ЗАПОБІГАННЯ

2008 рік

Хімія. Методичний посібник для студентів спеціальностей 136 «Металургія» та 133 «Галузеве машинобудування» . Автор-укладач Кукса С.П.

Методичний посібник з хімії «Корозія металів та способи її запобігання» рекомендується студентам спеціальності 5.090403 «Ливарне виробництво чорних і кольорових металів» при вивченні дисциплін «Хімія» та «Основи хімічного та фізико-хімічного аналізу». Також студенти спеціальності 5.090227 при вивченні «Прикладної хімії» можуть скористатися посібником для засвоєння питань електролітичної дисоціації, металургійних процесів та корозії металів.

У посібнику розкриваються загальні поняття видів корозії металів, її види, причини виникнення та способи запобігання руйнуванню металів. Окремим розділом виділено питання гальванічних елементів та процесів електролізу металів.

Окремо виділено основні підходи при розв'язуванні розрахункових задач та тексти задач для самостійного розв'язування.

Затверджено на засіданні циклової комісії
фізико-хіміко-математичних дисциплін

Протокол №___ від «___»_____2008р.

Голова комісії _____О.О. Горленко

ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО КОРОЗІЮ МЕТАЛІВ

Руйнування металів і сплавів в результаті хімічної або електрохімічної дії на їх поверхню зовнішнього корозійного середовища називається корозією.

Боротьба з корозією металів, виробів, конструкцій набуває все більшого значення. Підраховано, що близько третини світового виробництва чорних і кольорових металів втрачається внаслідок їх руйнування.

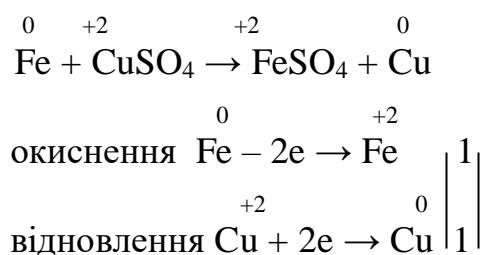
Розрізняють прямі і непрямі втрати від корозії. Прямі втрати – це вартість зруйнованих металів, виготовлення виробів, машин, обладнання, будівельних споруд, зменшення терміну служби механізмів. До прямих втрат відносять також вартість проти корозійних заходів. Непрямі втрати пов'язані з достроковим виходом обладнання і споруд з ладу і його простоями, витратами на ремонт, одержанням неякісної продукції, збільшенням витрат металів, нанесенням збитків довкіллю. Непрямі втрати в ряді випадків переважають над прямими.

ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ

Щоб зрозуміти сутність процесів руйнування металів у розчинах електролітів необхідно розглянути принцип роботи гальванічного елемента.

Гальванічний елемент – це пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновних реакцій самовільно перетворюється в електричну.

Принцип дії гальванічного елемента розглянемо на прикладі відомої окисно-відновної реакції взаємодії заліза з розчином мідного купоросу:

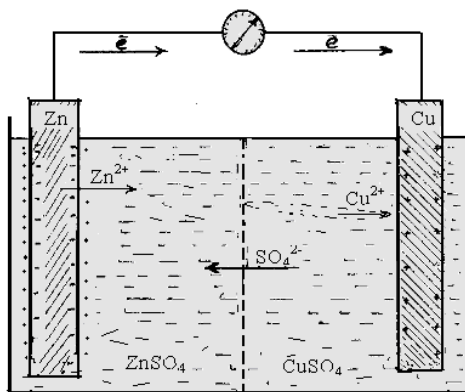


Якщо розділити процеси окиснення та відновлення і спрямувати електрони від заліза до міді по зовнішньому металевому провіднику, то по відхиленню стрілки гальванометра можна судити про наявність електричного струму. Для цього в посудину з напівпроникною мембраною наллємо розчин сульфату заліза (II) і опустимо залізну пластинку, а в другу частину посудини наллємо розчин сульфату міді (II) і опустимо туди мідну пластинку. Таким

чином утвориться гальванічний елемент, в якому електрони будуть рухатись зовнішнім електричним колом.

За таким принципом був побудований один із найпростіших гальванічних елементів – елемент Даніеля-Якобі (мал. 1).

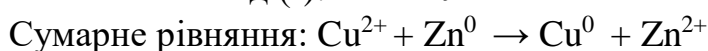
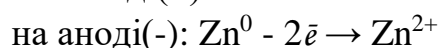
Гальванічний елемент складається з двох або більше розчинів електролітів, які з'єднані між собою електролітичним ключем (іонопровідником), в розчини занурені металічні пластинки – електроди, які з'єднані між собою зовнішнім провідником. Електрод, на якому відбуваються реакції відновлення, називається катодом, а електрод, на якому проходять реакції окиснення – анодом.



Мал. 1. Схема гальванічного елемента Даніеля-Якобі.

Реакції, що відбуваються за участю електронів на поверхні катода і анода, називаються електрохімічними.

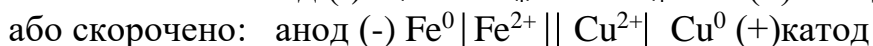
Наприклад, в гальванічному елементі Даніеля-Якобі, який складається з електродів Zn (анод) і Cu (катод), занурених в розчини відповідних солей, проходять процеси:



Накопичені електрони на більш активному металі (аноді) будуть рухатися зовнішнім провідником до менш активного металу (катода).

Гальванічний елемент, як правило, записують у вигляді короткої схеми, де зліва розміщують більш електронегативний електрод, вертикальною рисою показують скачок потенціалу і вказують електроліт, справа – більш позитивний електрод. Дві вертикальні риси позначають межу між розчинами.

Наприклад, схему наведеного нами елемента можна записати так:



Щоб порівняти між собою здатність кожного металу віддавати електрони, користуються значеннями стандартних електродних потенціалів φ^0 .

Електродний потенціал φ – це стрибок потенціалу на межі розділу „метал-розчин” або розплаву електроліту. Абсолютне значення електродного потенціалу виміряти неможливо, вимірюють різницю потенціалів. Електродні потенціали вимірюють відносно електрода порівняння. Таким електродом є стандартний водневий електрод, потенціал якого:

$$\varphi^0_{2H^+/H_2} = 0.$$

Стандартний електродний потенціал металу $\varphi^0_{Me^{2+}/Me}$ – це його потенціал, виміряний відносно водневого електрода при $T = 298^0 K$ і концентрації іона металу в розчині $[Me^+] = 1$ моль/л.

Залежність електродного потенціалу металу при $T = 298^0 K$ від концентрації його іонів $[Me^+]$ в розчині виражається рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}],$$

де n – заряд іона металу.

Електродний потенціал цинку при концентрації іонів $[Zn^{+2}] = 0,1$ моль/л:

$$\varphi_{Zn/Zn^{+2}} = \varphi^0_{Zn/Zn^{+2}} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,76 - 0,029 = -0,789 \text{ В}$$

Якщо розмістити метали в порядку зростання значень стандартних електродних потенціалів, одержимо ряд стандартних електродних потенціалів, або ряд напруг металів (табл. 1).

Стандартні електродні потенціали характеризують хімічні властивості металів. Чим менша алгебраїчна величина потенціалу, тим активніший метал, тим легше окиснюється і важче відновлюється із своїх йонів.

Кожний метал витісняє (відновлює) всі інші метали, які мають більш високий електродний потенціал, з розчинів їх солей.

Таблиця 1. Стандартні електродні потенціали деяких металів.

Електрод	Електродна реакція	φ^0 , В
Li^+ / Li	$Li^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Li$	-3,045
K^+ / K	$K^+ + \bar{e} \rightleftharpoons K$	-2,925
Rb^+ / Rb	$Rb^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Rb$	-2,925
Cs^+ / Cs	$Cs^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Cs$	-2,923
Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons Ca$	-2,866

Na^+ / Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,798
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,499

Чим більша різниця стандартних електродних потенціалів у двох металів, тим більша буде електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента, виготовленого з цих металів.

ЕРС будь-якого гальванічного елемента можна обчислити за різницею стандартних електродних потенціалів φ^0 . Для цього потрібно знати, що ЕРС завжди має позитивне значення. Тому необхідно з потенціалу електрода, який має більшу алгебраїчну величину, відняти потенціал електрода, алгебраїчна величина якого менша.

Наприклад, ЕРС елемента Даніеля-Якобі обчислюється:

$$\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}; \quad \varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337\text{В}.$$

$$\text{Тоді: } \varphi = \varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,337 - (-0,763) = 1,1\text{В}.$$

Електрони переходитимуть від металу з більш негативним потенціалом до металу з більш позитивним потенціалом.

Запитання і вправи.

1. Що називають корозією металів? Які види втрат від корозії ви знаєте?
2. Що таке гальванічний елемент? У яких випадках він виникає?
3. Які процеси відбуваються на електродах гальванічного елемента?
4. Що таке електродний потенціал і як його вимірюють? Що називається стандартним електродним потенціалом?
5. Як обчислюють електродний потенціал у розчинах з різною концентрацією іонів металу?
6. Як обчислюється електрорушійна сила гальванічного елемента?

7. Складіть схеми двох гальванічних елементів Данієля-Якобі, в одному з яких: а) залізо – катод; б) залізо – анод. Напишіть рівняння реакцій на електродах, сумарні рівняння реакцій, обчисліть різницю стандартних потенціалів гальванічних елементів.
8. Складіть схему гальванічного елемента з електродами з Mg і Cu в розчині сульфатної кислоти. Напишіть рівняння реакцій на електродах та сумарне рівняння реакції.
9. Складіть схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких цинк є катодом, в другому – анодом.
10. Обчисліть електродний потенціал на цинковій пластинці, зануреній в розчин ZnSO_4 концентрація якого: а) 0,01 моль/л; б) 0,001 моль/л.

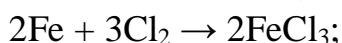
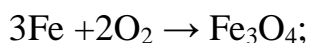
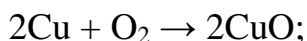
ВИДИ КОРОЗІЇ

Хімічна корозія – взаємодія металу з корозійним середовищем, внаслідок якого окиснення металу і відновлення окиснювальних компонентів корозійного середовища проходить в один етап.

Окисно-відновні процеси, які відбуваються під час хімічної корозії здійснюються шляхом безпосереднього переходу електронів з атома металу на частинку (молекулу, атом) – окисник, який входить в склад середовища.

Прикладом хімічної корозії може бути взаємодія металу з киснем (особливо при високій температурі), галогенами, сірководнем, сірчистим газом та іншими реагентами.

Наприклад: $4\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$;



Багато відповідальних деталей інженерних конструкцій сильно руйнуються в результаті такої корозії (газові турбіни, сопла ракетних двигунів, арматура печей та ін.) Швидке окиснення на повітрі, наприклад, металічного натрію чи кальцію – приклад хімічної корозії.

За хімічним механізмом протікає корозія металів в рідинах, які не проводять електричного струму. До таких рідин відносять більшість органічних сполук, наприклад бензен, толуен, тетрахлорометан, нафта та продукти її переробки. В техніці особливо велике значення має корозія в рідкому пальному. В чистих вуглеводнях при відсутності вологи корозія сталей майже не спостерігається. Домішки, які знаходяться в нафті, бензині та інших вуглеводнях, можуть викликати досить сильну корозію. Дуже небезпечні в цьому відношенні сполуки сірки.

Наприклад, сірководень: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$

При згорянні палива, яке містить сполуки сірки, утворюється сірчистий газ SO_2 , який з парами води, що також утворюються при згорянні пального, перетворюються в сірчисту, а під впливом кисню повітря – в сірчану кислоту, яка надзвичайно сильно руйнує сталіні вироби, зокрема дзеркала циліндрів, клапани тощо.

Електрохімічна корозія металів – *руйнування металів в розчинах електролітів.*

У більшості випадків вироби з металу стикаються з електролітами, тобто з водними розчинами кислот, основ, солей, які здатні проводити електричний струм. Метали стикаються з електролітами не лише при безпосередньому зануренні виробу в розчин електроліту, але й при зберіганні його в атмосферних умовах. На поверхні всякого металу, який знаходиться в атмосфері, утворюється тонка плівка води. Вона може виникати навіть у відносно сухому повітрі. Ця плівка може мати товщину від одного до декількох сотень молекулярних шарів. Зрозуміло, що в багатьох випадках такий шар води побачити неозброєним оком неможливо, а інколи – й за допомогою світлового мікроскопа.

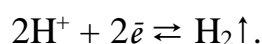
У плівці води розчиняються гази, які знаходяться в атмосфері, і таким чином створюються умови контакту металу з електролітом. Так, наприклад, при розчиненні в водному середовищі оксидів Сульфуру на поверхні виробу можуть утворюватись сульфатна і сульфідна кислоти, а при розчиненні оксидів Нітрогену - нітратна і нітритна кислоти. Особливо багато газів міститься в атмосфері великих міст і промислових центрів.

Наряду з цим багато металевих виробів знаходиться безпосередньо в контакті з електролітами: металеві опори мостів, корпуси річкового і морського транспорту знаходяться в річковій, озерній, морській воді, в якій розчинені різноманітні солі; хімічна апаратура, в якій виготовляють розчини солей, кислот, лугів; великі ємності, в якій зберігають різноманітні електроліти. У всіх цих випадках можливий перебіг електрохімічної корозії.

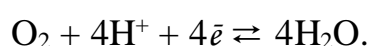
Посилення електрохімічної корозії спостерігається при наявності у металевому виробі домішок: карбідів, метали з вищим значенням стандартного електродного потенціалу. У цих випадках створюються умови для виникнення гальванічного елемента.

Внаслідок електрохімічної корозії активніша складова частина руйнується, перетворюючись в оксид, гідроксид або розчинний електроліт, а на поверхні благородної домішки виділяється водень.

У воді є іони водню, здатні до відновлення:

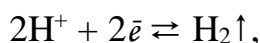


Крім того, у воді є також розчинений кисень, який теж здатний до відновлення:



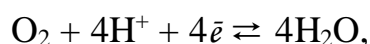
Отже, найважливішими окислювачами, що спричиняють електрохімічну корозію, є розчинений кисень та іони водню.

Оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу



в нейтральному середовищі дорівнює $-0,41\text{В}$, то іони водню, що містяться у воді або в нейтральному водному середовищі, можуть окислювати тільки ті метали, значення потенціалів яких менші за $-0,41\text{В}$, тобто метали від початку ряду напруг до кадмію. Проте кількість металів, які здатні окислювати іони водню в нейтральному середовищі, практично менша, оскільки на поверхні кадмію і подібних до нього металів є захисна оксидна плівка.

Розчинений у воді кисень здатний окислювати ті метали, потенціал яких менший за $0,8\text{В}$, оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу



У нейтральному середовищі приблизно дорівнює $0,8\text{В}$.

Отже, розчинений у воді кисень може окиснювати метали, розташовані від початку ряду напруг до срібла.

При використанні металевих виробів, дуже важливим є питання швидкості корозії. Крім природи металу, окисника та його концентрації, на швидкість корозії в значній мірі впливають різноманітні домішки, які можуть міститися як в самому металі, так і в самому корозійному середовищі – в атмосфері або в розчині.

На швидкість корозії впливають розміри включень металевих виробів. В залежності від цього розглядають два випадки:

а). Включення іншого металу дуже малі. Такі включення практично не змінюють величину потенціалу основного металу в даному розчині. В цьому випадку прискорення корозії може спостерігатися, якщо перенапряга окиснювальної напівреакції на металі включення менша, ніж на основному металі.

Наприклад, швидкість корозії цинку, який містить невеликі кількості домішок міді або заліза ($W(\text{домішок}) = 10^{-2}\%$) в хлоридній або сульфатній розведених кислотах, в сотні разів більша, ніж високочистого цинку.

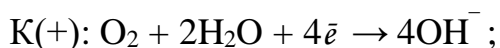
б). Значні включення іншого металу. Потенціал таких включень відрізняється від потенціалу основного металу. Якщо метал включення має більший потенціал, ніж основний метал, то останній поляризується анодно і

швидкість його корозії зростає. Наприклад, алюміній, який містить домішки заліза або міді, кородує набагато швидше, ніж алюміній високої чистоти. Включення неметалічних домішок, потенціал яких вищий, ніж потенціал основного металу, також прискорює його корозію. Так, включення оксидів або шлаків в сталі сильно послаблюють її корозійну стійкість.

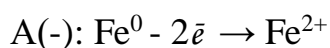
Домішки, які знаходяться в навколишньому середовищі, можуть адсорбуватись на поверхні металу і каталітично впливати на процеси корозії.

Атмосферна корозія – корозія у вологому повітрі при кімнатній температурі. Поверхня металу, яка перебуває у вологому повітрі, завжди покрита тонкою плівкою води, яка містить у собі різноманітні розчинені гази, і в першу чергу - кисень. На швидкість атмосферної корозії також впливають розчинені гази (CO_2 ; SO_2), які з водою утворюють кислоти. Велике значення на швидкість атмосферної корозії має стан поверхні металу; вона різко зростає при наявності на поверхні різноманітних нерівностей, мікро- щілин, пор, зазорів, забруднень та інших місць, які сприяють конденсації вологи.

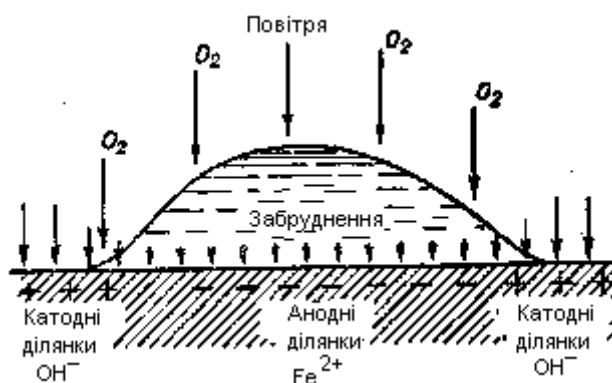
Наприклад, при наявності забруднення на поверхні сталюого виробу, спостерігається нерівномірний доступ кисню до різних ділянок деталі. В місця під забрудненням проникатиме менша кількість кисню, ніж на його краях, що обумовлюватиме на цих ділянках різницю потенціалів. Це призведе до виникнення корозійного процесу. По краю забруднення будуть формуватися катодні ділянки і накопичення гідроксид-іонів:



Під забрудненням сформуються анодні ділянки, де спостерігатиметься:

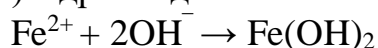


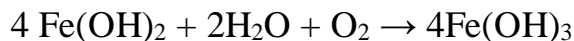
перехід заліза в іонний стан:



Мал..2. Виникнення електродного потенціалу під забрудненням

При зустрічі іонів металу з гідроксид-іонами буде утворюватися наріст ферум (II) гідроксиду, який поступово, за рахунок кисню повітря, перетворюватиметься в ферум (III) гідроксид:





Мал.3. Утворення корозійної виразки.

Таким чином, під забрудненням виникає невелика корозійна виразка, яка з часом постійно збільшується.

Корозія в ґрунті призводить до руйнування прокладених під землею трубопроводів, якими перекачують воду, природний газ, нафту, оболонки кабелів, деталей будівельних споруд. Метал в цих умовах безпосередньо стикається з вологою ґрунту, яка містить розчинене повітря і являє собою суміш різноманітних речовин. Ґрунтова вода завжди містить розчини солей і кислот, тобто є електролітом. В залежності від складу ґрунтових вод, а також від структури і мінерального складу ґрунту, швидкість корозії може бути різною.

Значну корозійну роль може відігравати електричний струм. Джерелом такого струму, який дістав назву „блукаючого”, у великих містах є трамваї, метрополітен, електрифікована залізниця, електрозварювальна апаратура, електролізні ванни і т.д., тобто установки, які використовують постійний електричний струм. Цей струм проходить від позитивного полюса в робочий повітряний провід (див. мал.4.) і назад повертається до позитивного полюса по рейках. Однак в більшості випадків, в зв'язку з тим, що рейки стикаються з ґрунтом, частина струму направляється в ґрунт. Якщо металічна труба розташована поблизу рейок, то частина електричного струму протікатиме не ґрунтом,



Мал.4. Корозія трубопроводу блукаючим струмом.

а по трубі. Шлях проходження блукаючого струму можна розділити на три частини:

1. Катодна зона – це ділянки входу блукаючого струму з ґрунту на трубопровід. Це зона безпечна в корозійному відношенні.

2. Зона протікання блукаючого струму по трубопроводу. Тут немає переходу струму ні з ґрунту в трубопровід, ні з трубопроводу в ґрунт. Ця зона також корозійно безпечна.

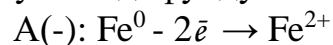
3. Анодна зона – ділянки виходу блукаючих струмів з металу трубопроводу в ґрунт. У цьому місці завжди виникає корозія. Вона проявляється у вигляді глибоких виразок або розривів труби (див. мал. 5). Корозійне руйнування залежить від величини блукаючого струму, яке буває інколи досить значним.



Мал. 5. Чавунна труба, зруйнована від корозії блукаючим струмом.

Корозія при нерівномірній аерації спостерігається у тих випадках, коли деталь або конструкція перебуває в розчині, проте доступ розчиненого повітря до різних її частин різний. При цьому ті частини металу, доступ кисню до яких мінімальний, кородують набагато сильніше тих частин, доступ кисню до яких більший.

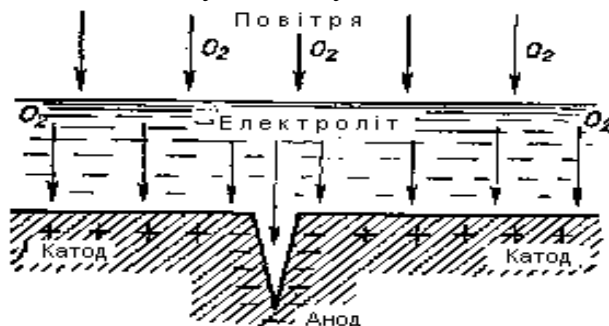
Наприклад, якщо кородує сталь, яка має на своїй поверхні нерівності, до яких доступ кисню менший, що спричиняє формування анодної ділянки у якій накопичуються іони заліза, які поступово дифундують назовні:



Зовнішня ділянка добре омивається киснем, де відбувається процес:

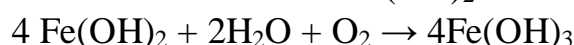
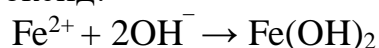


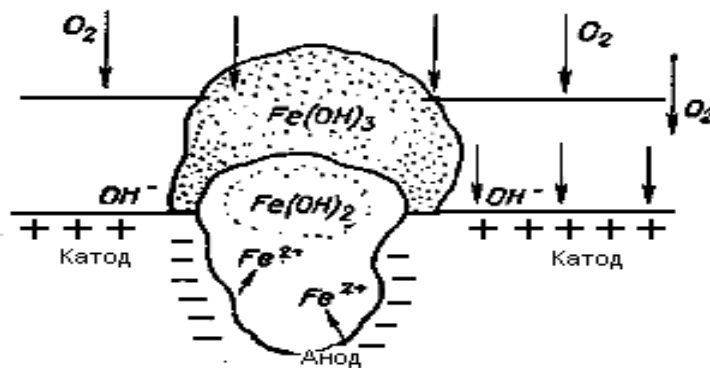
що спричиняє перетворення її в катодну ділянку:



Мал. 6. Виникнення електродного потенціалу у нерівностях поверхні деталі.

У верхній частині заглиблення гідроксид-іони і іони заліза зустрічаються, утворюючи ферум (II) гідроксид, який під впливом кисню повітря перетворюється в ферум (III) гідроксид:





Мал. 7. Виникнення корозійної виразки.

Практично нерозчинний $\text{Fe}(\text{OH})_3$ закупорює щілину, що призводить до повної ізоляції ділянки від кисню і збільшення різниці потенціалів між дном щілини (заглибленням) та поверхнею деталі. Це призводить до посилення корозійного процесу.

Запитання і вправи.

1. Що називають хімічною і електрохімічною корозією металів?
2. У яких випадках можливе утворення електропровідного водного середовища на поверхні металу?
3. Чому домішки карбідів або металів з більшим значенням електродного потенціалу сприяють посиленню корозії?
4. Яку роль у корозійних процесах відіграють іони водню та кисень?
5. Поясніть виникнення корозійних процесів при нерівномірній аерації сталюого виробу у випадку : а) нерівної поверхні; б) наявності бруду.
6. Як кородуватиме сталюий виріб у вологому повітрі, якщо він контактує: а) з цинком; б) міддю?
7. Назвіть джерела „блукаючих” струмів в ґрунті. Якої шкоди він може завдавати підземним комунікаціям?

ЗАПОБІГАННЯ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ.

ВИБІР МЕТОДІВ ЗАХИСТУ

Причини, які викликають корозійне руйнування металів, різноманітні. В корозії металів беруть участь повітря і гази, водяна пара повітря, розчини солей і кислот, електричний струм, ґрунт і ґрунтові розчини, і т.д. Швидкість і вид корозійного руйнування залежать також від самого металу, будови його кристалічної решітки та способу його одержання.

Велике значення має і обробка поверхні металу.

Наскільки різноманітні причини, які викликають корозію металу, настільки повинні бути різноманітними і методи боротьби за його збереження, за продовження життя виробів, виготовлених з металу.

Боротьба з корозією металів здійснюється не лише шляхом захисту самих металів, але заміною їх корозійностійкими матеріалами, до яких відносяться пластмаси, камінне литво, кварцове скло, камінно-керамічні і порцелянові вироби, кислотостійкі цементи, вироби з вугілля і графіту, а також застосування гуми, ебонітів та інших матеріалів. У випадках, коли метал не можна замінити неметалічними матеріалами, вчені йдуть шляхом виготовлення таких сплавів, які більш стійкі до корозійних руйнувань. Такі сплави, крім високої корозійної стійкості, наділені рядом інших цінних властивостей, як, наприклад, великою міцністю, високою температурою плавлення, зносостійкістю. Однак такі сплави дуже дорогі і використовуються лише для виготовлення спеціальних машин. На практиці, як правило застосовують, вуглецеві сталі, чавун, мідь і його сплави, алюміній і його сплави, які піддаються корозійному руйнуванню. З цих металів та їх сплавів виготовляють основну масу металевих виробів. Тому, наряду із заміною корозійно-нестійких металів корозійностійкими матеріалами і сплавами величезне значення має розробка методів боротьби з руйнуванням основної маси металів, які знаходяться у виробках.

Всі методи захисту металів можна розділити на три групи.

До першої групи відносять різного роду покриття. Суть цього методу зводиться до того, що на поверхні металу створюється відповідна плівка, яка захищає метал від контакту із зовнішнім середовищем. Покриття в свою чергу поділяють на металеві, неметалеві і хімічні.

До другої групи відносять способи захисту металів шляхом обробки середовища, в якому вони перебувають. Наприклад, якщо причиною корозії є кисень, який розчинений у воді або середовищі, яке безпосередньо стикається з металом, то його видаляють відповідним чином. Якщо метал перебуває в кислоті, то створюють умови, за яких кислота робиться менш агресивною по відношенню до металу, для чого у кислоту вводять певні добавки, які уповільнюють швидкість розчинення металу в кислоті.

До третьої групи відносять електрохімічні методи захисту. Електрохімічні методи захисту, з однієї сторони, застосовують для захисту металів від корозії блукаючими струмами, з іншої сторони, створюють такі умови, за яких послаблюється дія електролітів. В таблиці 2 наведена характеристика основних способів захисту металів.

Табл. 2. Методи захисту.

Покриття			Обробка середовища	Електрохімічний захист
металеві	неметалеві	хімічні		
Цинкування	Лаки	Фосфатування	Введення пасиваторів.	Протекторна
Алітування	Фарби	Оксидування		Анодна і
Міднення	Смоли	Фарбування	Введення	катодна.

Хромування	Гума	кольорових металів	інгібіторів у рідке середовище.	Електродренаж.
Нікелювання	Емалі			
Позолота	Цемент		Застосування атмосферних інгібіторів.	
Сріблення	Бетон та ін.			

ОКСИДУВАННЯ І ФОСФАТУВАННЯ

Оксидні плівки, які утворюються на поверхні металу в результаті корозії, запобігають дальшому руйнуванню металу. Такі метали як алюміній, магній і цинк стійкі в атмосферних умовах внаслідок легкої окиснювальності та утворення міцної оксидної плівки. Використовуючи ці властивості оксидних плівок, часто створюють штучні оксидні плівки. Утворення таких плівок має назву оксидування. Оксидування як засіб захисту приладів, станків, а також основних частин вогнепальної зброї отримало широке використання. Оксидування відіграє не лише захисну роль, але й надає виробу гарного декоративного вигляду. Оксидування часто називають воронінням, тому що виріб набуває чорного або синього кольору, який нагадує колір воронового крила.

Найчастіше оксидують вироби із заліза, сталі. Алюмінію і його сплавів. Оксидування сталевих виробів здійснюють двома способами: мокрим і сухим, який ще називають термічним.

Хімічне оксидування здійснюють в розчинах лугів, які містять добавки нітратів і нітритів лужних металів. З цією метою використовують розчини такого складу: гідроксид натрію 800г на 1л, нітрату натрію 50г на 1л і нітриту натрію 200г на 1л. Приготовлений розчин нагрівають до кипіння і занурюють в нього попередньо очищені вироби із заліза або сталі. Через 20-30 хвилин виріб набуває приємного чорного кольору з синюватим відтінком. Наряду з воронуванням застосовують також синіння хімічним способом. В цьому випадку виріб занурюють на 1-2 хвилини в суміш розплавлених солей, нітрату і нітриту натрію та нітрату і нітриту калію, нагрітих до температури 310°-350°С.

Інколи в такі розчини додають 2-3% гідроксиду натрію. Після закінчення оксидування, виріб виймають з ванни промивають холодною водою, потім в гарячому розчині мила, висушують і змащують мінеральним маслом.

Особливо широко використовують оксидування для захисту від корозії алюмінієвих та магнієвих сплавів, що отримало широке застосування в авіаційній промисловості. Метою оксидування алюмінію зводиться до

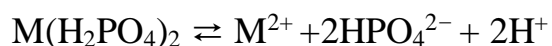
посилення наявної оксидної плівки на поверхні алюмінію. Потовщення оксидної плівки здійснюється хімічним або електрохімічним способом. Хімічне оксидування алюмінію і його сплавів здійснюють в розчинах, які містять у собі біхромат калію або натрію. Спочатку виріб піддають хімічному обезжирюванню в розчині складу: натрій фосфат 500г на 1л, натрій гідроксид 10г на 1л, рідке скло 30г на 1л. Розчин нагрівають до температури 50°-60°C, і в нього поміщають виріб на 3-5 хвилин, після чого ретельно промивають спочатку в гарячій проточній, а потім в холодній воді. Після промивки виріб занурюють в розчин кальцинованої соди (50г на 1л), біхромату калію або натрію (15г на 1л) і гідроксиду натрію (2-3г на 1л). Цей розчин нагрівають до температури 85°-100°C. Оксидування продовжується 5-30 хвилин, після чого виріб ретельно промивають і висушують. Сутність електрохімічного оксидування зводиться до того, що виріб з алюмінію і його сплаву в якості анода занурюють в розчин електроліту, який складається з розчину 20%-вої сульфатної кислоти, при пропусканні через електроліт постійного електричного струму густиною 0,8-1,0А на 1дм², напругою 10-12В. При цьому на аноді проходить процес розрядки гідроксид-іонів та виділення кисню.

В результаті хімічної взаємодії кисню з поверхнею алюмінію утворюється захисна оксидна плівка Al₂O₃. Одержана оксидна плівка піддається додатковій хімічній обробці розчином біхромату калію при температурі 92°-98 °C.

Оксидна плівка на поверхні алюмінію має гарний сріблястий колір і наділена високою корозійною стійкістю.

Наряду з оксидування часто застосовують фосфатування, тобто створення на поверхні металу захисної плівки, яка складається з нерозчинних у воді гідроген фосфатів заліза і мангану. Фосфатування використовують в різних галузях промисловості для захисту виробів з чавуну або сталі. Фосфатування служить не лише для захисту металу від корозії в закритих приміщеннях, але й для наступного фарбування цього виробу, так як фосфатований шар сприяє кращому зчепленню лакофарбових покриттів з металом. Фосфатований шар, який одержують на залізі, має кристалічну будову та досить високу твердість. Проте він пористий та крихкий. Фосфатування надає виробу темно-сірий з зеленуватим відтінком колір. Для фосфатування використовують 3%-вий розчин фосфатних солей мангану і заліза, який має назву солі „Мажеф”. Ця суміш має такий склад: фосфатний ангідрид 46-50%, солей мангану не більше 14% і заліза не більше 3%. Суміш солей розчиняють у воді і нагрівають до температури 96°-98°C. Потім температуру розчину знижують до 30°-40°C, після чого розчину дають відстоятись протягом 2-3 годин, фільтрують, знову нагрівають до температури 96°-98°C і поміщають в розчин попередньо підготовлений виріб на 35-50 хвилин.

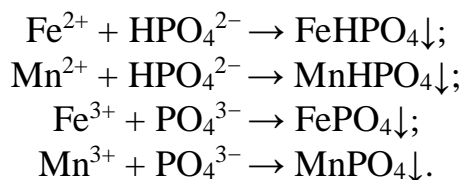
При розчиненні фосфатів металів (солі „Мажеф”) в гарячій воді проходить їх дисоціація:





Тут М означає іон заліза або мангану.

Занурення в розчини для фосфатування залізних або чавунних виробів супроводжується окисненням металу і виділення на його поверхні шару двох- і трьох заміщених нерозчинних фосфатів:



Фосфатна плівка в результаті кристалізації утворених солей в основному складається з $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

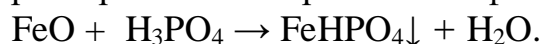
Наряду з гарячим фосфатуванням застосовують так зване „холодне” фосфатування, яке здійснюють у водному розчині складу:

- 1) H_2CrO_4 – 90 г/л;
- 2) ZnO – 18 г/л;
- 3) NaNO_2 – 2 г/л;
- 4) NaOH – 10 г/л.

На підготовлену поверхню металу (очищену від бруду, іржі та обезжирену) розпилюють розчин для фосфатування і через 30-40 хвилин видаляють його м'якою ганчіркою.

Відомо, що продукти корозії складаються в основному з оксидів металу. Вчені запропонували спосіб фосфатування металу, перетворюючи ці оксиди у фосфатну плівку не знімаючи їх з поверхні металу. Це дає змогу спростити підготовку поверхні виробу для фарбування.

Відомо декілька таких способів. Один із них складається з розчину такого складу: 90мл 40%-вого розчину фосфатної кислоти H_3PO_4 і 5г оксиду цинку ZnO . Цей розчин розпилюють на іржаву поверхню, попередньо промиту слабким розчином (0,5 – 1%) лугу. Через декілька годин (4-10), в залежності від температури повітря, іржа перетворюється в нерозчинний фосфат:



Перед фосфатуванням знімають грубу іржу, щоб зменшити час фосфатування і менше витратити розчину. Цей метод зручний, наприклад, для фарбування металевих опор ліній електропередач, ферм мостів, які неможливо помістити у ванни для фосфатування.

Корозійну стійкість фосфатної плівки значно підвищують, просочуючи її мінеральним маслом і лаком. Спосіб фосфатування досить простий і тому широко використовується в багатьох галузях промисловості.

МЕТАЛЕВІ ПОКРИТТЯ.

Металеві покриття – найбільш старий спосіб захисту залізних і мідних виробів від корозії. Цей спосіб полягає в тому, що виріб покривають шаром більш легкоплавкого і стійкого металу.

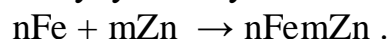
Багато століть тому було відомо лудження посуду, тобто покриття його тонким шаром олова. Застосування олова для лудження посуду має широке розповсюдження тому, що воно і його солі є нешкідливими для людського організму.

Варто відмітити, що для виробництва білої жерсті для консервної промисловості і лудження посуду витрачається приблизно до 40-50% всього виробленого олова.

Покриття оловом шляхом занурення виробу в розплавлений метал (температура плавлення олова досить низька і дорівнює 232 °C) було відомо ще римлянам. Однак виробництво луджених листів в промислових масштабах розпочато в Німеччині в середині XVII століття. В Англії цей процес набув поширення лише у XVIII столітті, на російських заводах – лише в кінці XIX століття.

Олово легко вступає в сполуку із залізом, тому процес лудження надзвичайно простий. Застосовують декілька способів лудження заліза: гарячий, електрохімічний та інші. Під час гарячого лудження залізні листи попередньо промивають 3-4%-вим розчином хлоридної кислоти, ретельно промивають водою, після чого опускають в розплавлене олово при дещо вищій температурі його плавлення – 270-300 °C на 2-3 хвилини. Потім лист проходить через шар мінерального масла, яке уповільнює процес охолодження, надає поверхні листа білий блиск і зберігає покритий оловом виріб від окиснення.

Не менш широко використовується покриття виробів цинком, так зване цинкування. Перші спроби покриття цинком гарячим способом зроблені у Франції в середині XVIII століття. Цинкують труби, окремі деталі машин, сталеві листи і, зокрема листи, які використовуються для покрівлі будинків. Цинкові покриття стійкі не лише у вологому, але й в забрудненому вуглекислим газом повітрі. Вони добре захищають метал також в бензині, маслі та інших органічних розчинниках, проте вони зовсім нестійкі в кислих і лужних розчинах. Процес цинкування зводиться до того, що залізо при певній температурі взаємодіє з цинком, утворюючи сполуку складу:

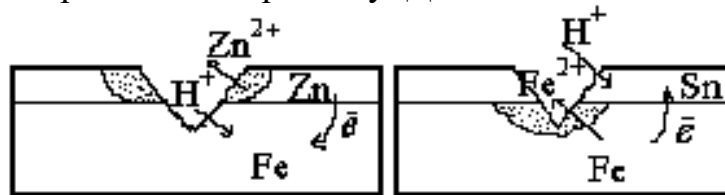


Одним із найпростіших способів цинкування є гарячий спосіб. Вироби, підготовлені до покриття, обробляють в розплавленому флюсі для того, щоб видалити з поверхні деталі вологу, оксиди і солі заліза. Потім їх занурюють в розплавлений цинк, який дифундує (проникає) в залізо, а залізо розчиняється в

розплавленому цинку. На поверхні виробу утворюється шар залізоцинкового сплаву. Збільшення шару залізо-цинкового сплаву проходить до певної межі.

Цинкування проводять у великих залізних ваннах, в яких цинк нагрівають до температури 450-480°C. Для надання більшої в'язкості цинку, до нього додають невелику (до 0,5%) алюмінію. Для цинкування залізних труб або листів використовують спеціальні машини, які нагадують лудильні. Цинкове покриття складається з декількох шарів. До заліза безпосередньо прилягає шар залізо-цинкового сплаву, який багатий на залізо, потім – сплав багатий на цинк, і, на кінець шар чистого цинку. Під час охолодження на повітрі рідкий цинк кристалізується, утворюючи красивий чудернацький узор, який нагадує узор на віконному склі під час сильного морозу.

Олов'яні і цинкові покриття за своєю електрохімічною природою різні. В ряді напруг металів цинк знаходиться лівіше заліза, а олово правіше. Звідси, цинк більш активний, ніж залізо, а олово менш активне. У випадку покриття заліза цинком утворюється гальванічна пара, де катодом виступає залізо, а анодом цинк, тобто цинк в розчині електроліту буде розчинятися, а на катоді-залізі буде виділятися водень. Луджене залізо також представляє собою гальванічну пару, але тут роль анода відіграє залізо. Тому в розчинах кислот залізо буде розчинятися, а на катоді-олові будуть скупчуватися електрони і відбуватиметься розрядження іонів водню. Отже, процеси корозії оцинкованого заліза і лудженої жерсті проходять по різному. Дивись мал.2.



Мал. 2. Корозія оцинкованого і лудженого заліза.

Звідси видно, що оцинковане залізо при руйнуванні цинку не піддається корозії до того часу, поки не зруйнується все цинкове покриття. У випадку олов'яного покриття видно, що руйнуванню піддається залізо і корозійні процеси проходять під шаром олова. Тому, навіть незначне пошкодження покриття є дуже небезпечним, тому що воно не буде захищати виріб від корозії, а навпаки – сприяти їй.

Останнім часом широко використовується електрохімічний метод покриття, який ще називають гальванотехнікою або електролітичним покриттям.

Основоположником гальванічного методу покриття є відомий російський вчений академік Б.С.Якобі.

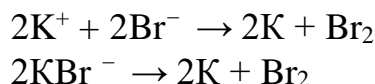
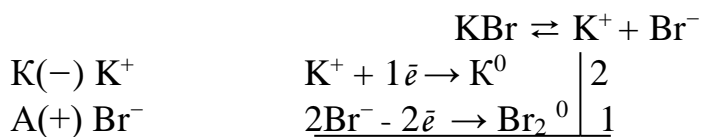
В основі цього методу лежить явище електролізу.

ЕЛЕКТРОЛІЗ

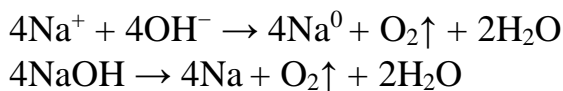
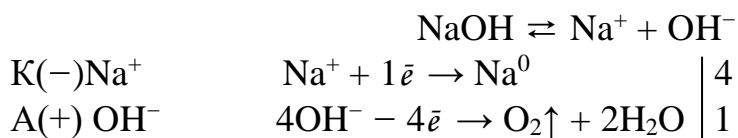
Електроліз – це окисно-відновний процес, що відбувається на електродах під час проходження постійного електричного струму крізь розчин або розплав електроліту.

Електроліз розплавів.

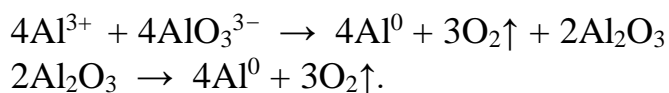
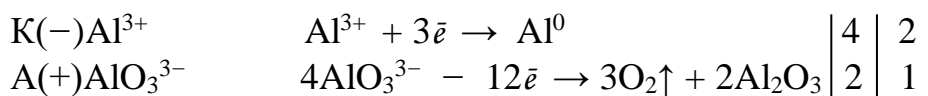
Приклад 1. Електроліз розплаву KBr



Приклад 2. Електроліз розплаву NaOH



Приклад 3. Електроліз розплаву Al₂O₃.



Електроліз розчинів.

Катодні (відновні) процеси. На катоді відбувається відновлення катіонів металів і водню або молекул води.

Для розчинів кислот: $\text{K}(-) \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}. \quad 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0\uparrow$

Для розчинів солей або лугів: $\text{K}(-) \text{Me}^{n+}, \text{H}_2\text{O}.$

Характер відновного процесу залежить від значення стандартного електродного потенціалу металу:

Li, Cs, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al	Mg, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Pb	Bi, Cu, Ag, Hg, Pt, Au
Катіони цих металів не відновлюються, а	Катіони цих металів відновлюються одночасно з молекулами води, тому на	Катіони цих металів легко і повністю

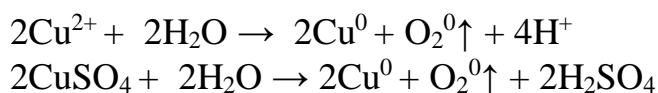
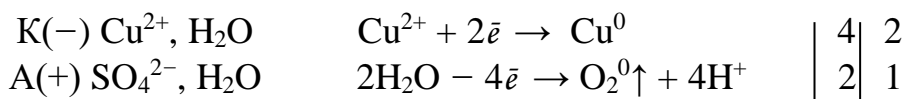
Відновлюються молекули води: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	катоді виділяється H_2 і метал.	відновлюються на катоді.
---	---	-----------------------------

Анодні (окисні) процеси. При електролізі розчинів використовують розчинні і нерозчинні аноди. Нерозчинні аноди виготовляють з вуглецю чи платини, а розчинні – з цинку, міді, нікелю та інших металів.

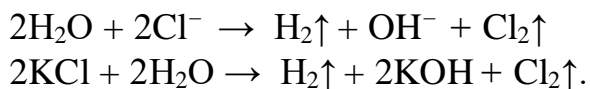
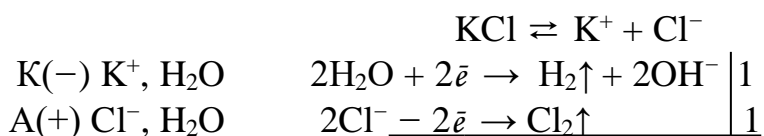
На нерозчинному аноді відбувається окиснення аніонів або молекул води.

$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{CN}^-$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}$.
Аніони кислот, що не містять атоми Оксигену (за винятком F^-), легко окиснюється: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$	Аніони кислот, що містять атоми Оксигену, не окиснюється, а окиснюється вода: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$

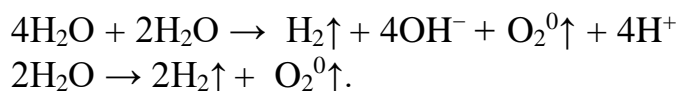
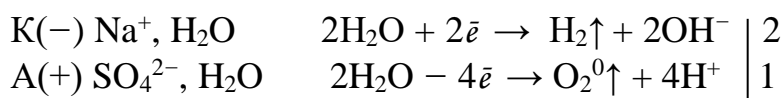
Приклад 1. Електроліз розчину CuSO_4 .



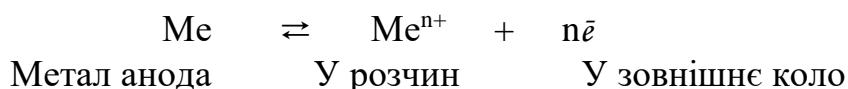
Приклад 2. Електроліз розчину KCl .



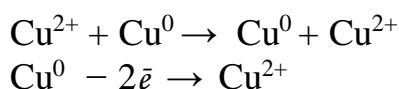
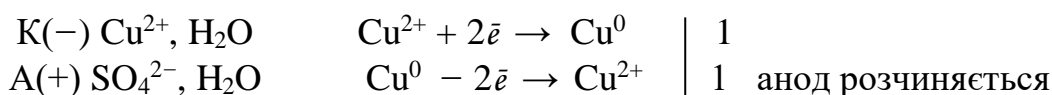
Приклад 3. Електроліз розчину Na_2SO_4 .



Розчинний електрод під час електролізу сам піддається окисненню, тобто надсилає електрони у зовнішнє коло. При віддаванні електронів зміщується рівновага між електродами і розчином і електрод розчиняється:



Приклад 4. Електроліз розчину CuSO_4 з використанням мідного аноду.



Кількісно електроліз описується законами М.Фарадея.

Маса речовини, що відновлюється на катоді або окиснюється на аноді, залежить від кількості електричного струму, який пройшов крізь розчин або розплав електроліту відповідно до законів Фарадея.

Перший закон Фарадея: маса речовини, що утворюється при електролізі, пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь розчин:

$$m = kQ, \quad \text{або } m = kIt$$

де m – маса продукту електролізу;

k - електричний еквівалент;

Q - кількість електрики, яка пройшла крізь розчин;

I - сила струму;

t - час у секундах.

Другий закон Фарадея: однакові кількості електрики виділяють на електродах під час електролізу еквівалентні маси різних речовин.

З цього закону випливає важливий наслідок: для того, щоб виділити на електроді 1 еквівалент будь-якої речовини, треба затратити 96487 (96500) Кл електрики.

Перший і другий закони Фарадея пов'язані між собою рівнянням:

$$m = \frac{EI\tau}{F},$$

де m - маса відновленої або окисленої речовини;

F - число Фарадея (96500 Кл);

E - еквівалент речовини;
I - сила струму;
τ - час (с).

Для розрахунку об'єму газу, що виділяється під час електролізу, користуються рівнянням Фарадея для газів:

$$V = \frac{V_e I \tau}{F},$$

де V - об'єм газу, що виділяється під час електролізу;
F - число Фарадея (96500 Кл);
V_e - еквівалентний об'єм газу;
I - сила струму;
τ - час (с).

Відношення кількості практично отриманого продукту електролізу до теоретично можливого називається виходом за струмом:

$$\eta = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{т}}} \cdot 100\%$$

РОЗРАХУНКИ МОЛЯРНИХ МАС ЕКВІВАЛЕНТІВ

Для простої речовини A:

$$M_{\text{екв.}} = \frac{M(A)}{b},$$

де b – валентність (ступінь окиснення) елемента A.

Для кислоти H_aB:

$$M_{\text{екв.}} = \frac{M(H_a B)}{a},$$

де a – основність кислоти.

Для основи A(OH)_b:

$$M_{\text{екв.}} = \frac{M[A(OH)_b]}{b},$$

Де – b основність A(OH)_b.

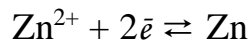
Для солі A_aB_b :

$$M_{\text{екв.}} = \frac{M(A_aB_b)}{a \cdot b},$$

ГАЛЬВАНІЧНИЙ МЕТОД ПОКРИТТЯ

Суть цього методу полягає в тому, що якщо через розчин солі осаджуваного металу проходить постійний електричний струм, то на поверхні виробу, який є катодом, проходить розрядка катіонів розчину і осадження металу. Під час електролізу водного розчину цинк сульфату із застосуванням цинкових розчинних анодів проходять реакції:

а). Розрядка іонів цинку на катоді та їх осадження:



б). Розчинення цинку на аноді з утворенням двохзарядних іонів цинку:



Отже, за рахунок розчинення цинку кількість іонів цинку в розчині весь час залишається постійним.

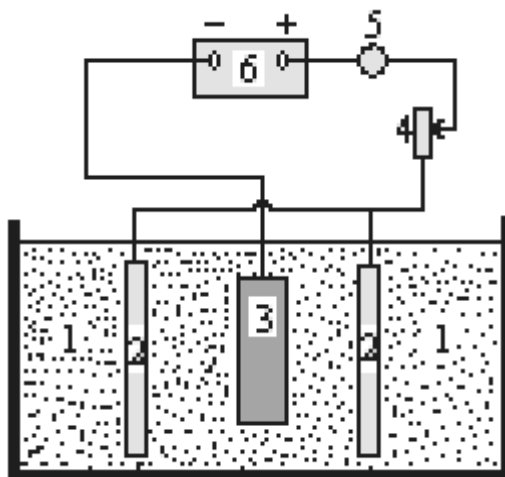
Разом з тим на електродах часто відбуваються побічні процеси. Наприклад, при виділенні кисню на аноді може відбуватися взаємодія кисню з його поверхнею, в результаті чого анод покривається оксидною плівкою, яка робить його пасивним.

Сутність електролітичного покриття зводиться до осадженню металу на катоді. При гальванічному методі покриття, за економного використання металу можна одержати досить чистий, рівний і будь-якої товщини шар, починаючи з тисячних часток міліметра.

Гальванічні покриття відрізняються дрібнозернистою будовою і добрим з'єднанням з основним металом. Вони майже не пористі і характеризуються високими захисними властивостями. Однак захисні властивості гальванічних покриттів, як і всі металічні покриття, залежать від товщини і однорідності захисної плівки. У випадку, якщо гальванічне покриття, одержане з металу, який розташований правіше заліза в ряду напруг металів, буде пористим, не тільки не буде захищати, а, навпаки прискорювати руйнування металу. Гальванічний спосіб використовують для покриття виробів різноманітними металами. Так, цим методом наносять тонкі захисні плівки з цинку, кадмію і олова. Але найбільше розповсюдження одержав гальванічний метод для покриття виробів шаром міді, хрому і нікелю. Хром і нікель часто застосовують не лише для збільшення корозійної стійкості залізних виробів, але й для надання йому гарного зовнішнього вигляду. Для декоративних покриттів використовують інколи і золото. Воно займає крайнє справа місце в ряді напруг металів, тому захищає від корозії не лише залізо, мідь і її сплави, але й срібло.

Внаслідок того, що золото досить дороге, його, як правило, наносять тонким шаром. Однак такий шар золота, товщина якого 2-3μ (μ – мікрон, одна десятитисячна частка сантиметра), має пори. Такий тонкий пористий шар золота, який надає гарного вигляду виробу, не лише не захищає, але в певних умовах сприяє руйнуванню основного металу. Це відбувається внаслідок того, що золото, маючи великий електродний потенціал, виступає в ролі катода, а всі інші метали, стикаючись з ним – будуть виступати анодом.

Для здійснення гальванічного покриття використовують установки, схема якої показана на малюнку 3:



Мал. 8. Схема установки для гальванічного покриття.

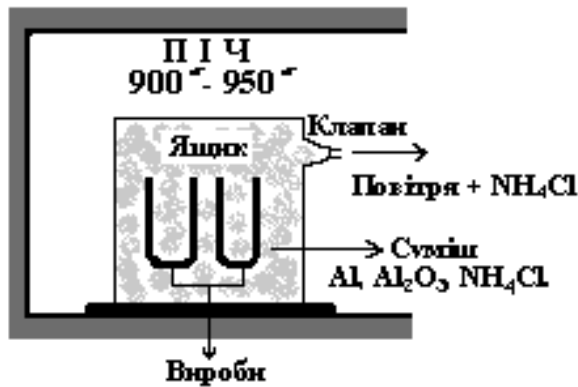
1. Електроліт.
2. Аноди.
3. Катод (виріб).
4. Реостат.
5. Гальванометр.
6. Джерело постійного струму.

МЕТАЛІЗАЦІЯ

Наряду з покриттям виробу металом гарячим способом чи гальванізацією існує ряд досить економічних способів. Одним із таких способів є металізація. Під час металізації захисний шар металу наноситься на поверхню виробу шляхом розпилення під тиском розплавленого металу. Металізацію практично застосовують для покриття виробів цинком, кадмієм, свинцем, алюмінієм, оловом, нікелем, міддю, а також вуглецевою сталлю.

Покриття цим методом має ряд переваг. По-перше, можливе покриття крупних конструкцій виробу в зібраному, готовому вигляді. По-друге, методом металізації можна покривати будь які матеріали – папір, дерево, пластмасу тощо.

Покриття виробу алюмінієм називається алітування. Алітування – процес утворення на поверхні виробу сплаву алюмінію (з залізом, сталлю, чавуном або міддю).



Мал. 4. Схема алітування двох тиглів.

Для цього вироби погружають в барабан, наповнений сумішшю складу: 49% сплаву алюмінію Fe-Al у вигляді порошку, 49% алюміній оксиду і 2% амоній хлориду. Амоній хлорид використовують для того, щоб створити в барабані при нагріванні нейтральну атмосферу, а алюміній оксид запобігає скипанню порошкоподібного алюмінію між собою. Алюміній дифундує в поверхневий шар металу, утворюючи з ним сплав.

Цим же методом проводять силіціювання, тобто насичують поверхню сталі силіцієм. Силіціювання застосовують для підвищення хімічної стійкості вуглецевої сталі або чавуну. Невеликі добавки силіцію до низьковуглецевої сталі роблять її стійкою до окиснення при високих температурах, така сталь стійка в середовищі хлоридної та нітратної кислот. З силіційованої сталі виготовляють вироби, що використовуються в нафтовій, паперовій і хімічній промисловостях.

НЕМЕТАЛІЧНІ ПОКРИТТЯ

Неметалічні покриття є найбільш поширеними. Кожен знає, що для захисту від ржавіння залізних покрівель будинків їх покривають фарбою. Якщо покрівля довгий час не фарбується, то вона швидко покривається іржею. Фарбування стальних споруд і конструкцій – досить розповсюджений спосіб захисту головних чином від атмосферної корозії. На сьогоднішній день розроблено декілька тисяч різноманітних лаків і фарб, які набули широкого використання в господарстві.

Найбільшою популярністю користуються масляні фарби. Вони складаються з барвника – пігменту і рослинного жиру (олії) – лляного, тунгового, конопляного та інші. Олії поділяють на швидко висихаючі (лляне і дерев'яне), повільно висихаючі (макове, горіхове, соняшникове, конопляне) і, на кінець, висихаючі в присутності каталізаторів або неповно (оливкове, бавовняне). Висихаючі олії, перебуваючи на повітрі у вигляді тонкого шару, перетворюються в прозору, гнучку, більш-менш тверду плівку. Найбільш широко застосовується з цією метою лляна олія. Час висихання її 5-7 діб. Щоб скоротити термін висихання олію піддають спеціальній обробці, в результаті якої отримують оліфу. Оліфою прийнято називати олію, яка оброблена

каталізаторами, або їх ще називають сикативами. В якості сикативів використовують солі мангану, свинцю або кобальту, які в значній мірі прискорюють процес висихання покриття із олії. Якщо в оліфу додають барвники, то таке покриття набуває відповідного декоративного вигляду. Багато пігментів покращують захисні властивості масляних покриттів.

Більш складними речовинами, які застосовуються для фарбування металів, є лаки і розчини олій, смол, ефірів та інших органічних речовин. Покриття лаками і фарбами має ряд переваг над металевими. Вони легко наносяться на вироби будь-яких розмірів, добре закривають пори, що знаходяться на їх поверхні. Лак можна наносити на великі і складні споруди, наприклад на автомобіль або залізничні мости не змінюючи властивостей металу, маючи досить дешевий і ефективний метод запобігання корозії. На сьогоднішній день майже 90% всіх металевих виробів захищають від корозії лаками і фарбами.

В промисловості, в залежності від вимог, металеві вироби покривають каучуком, для того щоб зробити виріб стійким до дії кислот, різними емалями і такими мастилами як вазелін, гарматне мастило і т.д. Враховуючи, що олія є цінним харчовим продуктом, в останній час все ширше використовують речовини органічного походження, зокрема продукти нафтопереробки. Значно збільшено виробництво мінеральних масел, бітуму і церезину, які є основною сировиною у виробництві захисних мастил.

Особливість мастильних матеріалів в тому, що їх легко наносити на поверхню виробів або деталей і порівняно легко видаляти. На відміну від покриттів фарбами і лаками, вони не лише служать захистом від корозії, але й одночасно в деяких випадках є мастильним матеріалом. Наприклад, не можна фарбувати підшипники, колінчасті вали, інструменти і т.д. Мастила не використовують тоді, коли вироби перебувають на повітрі, піддаючись дії дощу, снігу і різкій зміні температури.

Всі захисні мастильні матеріали поділяються на декілька груп.

1. Малов'язкі - як правило, рідкі мастила типу вазелінового. Вони дають рідку, прозору і легко відновлювальну плівку. Такий захист нетривкий.
2. Консистенційні мастила. До них відносять технічний вазелін, гарматне мастило солідол та інші.

Розроблено більше сотні різноманітних мастил. Вони наносяться товстим шаром, характеризуються незначною механічною міцністю, не завжди добре прилипають до поверхні, розтріскуються, "сповзають" (плавляться) при високій температурі.

Для підвищення міцності зчеплення мастила до металу до них додають церезин, парафін і високомолекулярні сполуки такі як поліетилен та інші. Введення різних добавок до мастил знижує температуру їх замерзання і підвищує температуру плавлення.

3. До воскоподібних мастил відносять речовини, які на поверхні металу утворюють напівтверді соскоподібні плівки. Такими речовинами є ланолін, загущений церезином або поліетиленом, воски, асфальти. Їх наносять на

поверхню при температурі плавлення мастила або з розчинів летких розчинників.

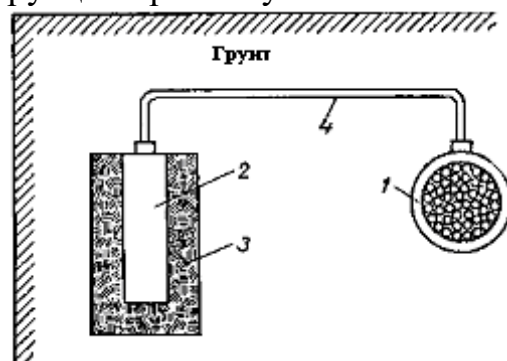
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ЗАХИСТ

Захист металу від корозії металом, який має менше значення електродного потенціалу називають електрохімічним.

1. Протекторний захист. При електрохімічному захисті один метал захищає інший. Такий захист дістав назву протекторного, а метал, який застосовують для захисту – протектором. Відомо, що всі технічні метали, зокрема сталі, неоднорідні, тобто на їх поверхні існують катодні і анодні ділянки. Роль протектора зводиться до того, щоб всі анодні ділянки на поверхні металу перетворити в катодні, тобто електрони від протектора переміщуються до анодних ділянок.

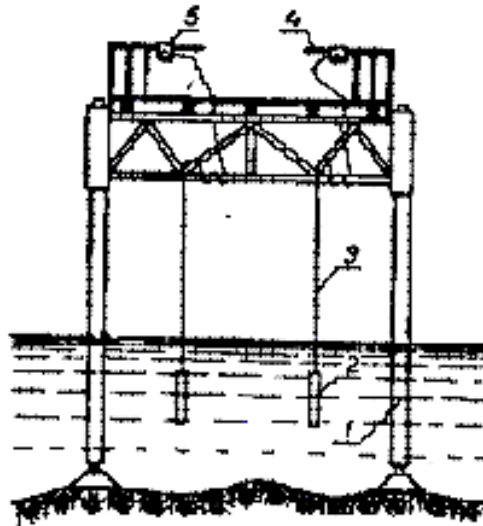
Найбільш широко в протекторному захисті використовується цинк, також використовують сплави магнію і алюмінію. Вибір протектора залежить від структури металу, з якого виготовлена сама конструкція, а також від умов, в яких перебуває метал.

Не дивлячись на відносну дешевизну протекторного захисту, він має свої недоліки. Поверхня цинку поступово покривається шаром нерозчинних у воді продуктів корозії, які ізолюють протектор від електроліту. Цим же пояснюється те, що алюмінієві протектори не набули широкого застосування в зв'язку з швидкою появою оксидної плівки, яка погіршує дію алюмінію як протектора. Щоб усунути цей недолік, навколо протектора створюють середовище, в якому ця плівка розчиняється. На малюнках 9 і 10 показано схеми протекторного захисту конструкцій в різних умовах



Мал. 9. Схема протекторного захисту підземного кабелю.

1. Кабель;
2. Електрод (протектор);
3. Наповнювач;
4. З'єднувальний провід.



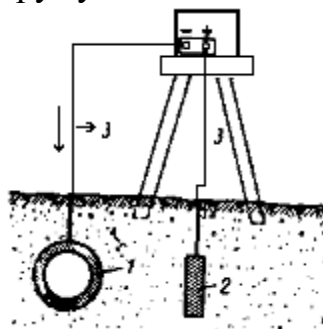
Мал. 10 Принципова схема протекторного захисту палі крупноблочної морської основи.

1. Палі(ноги) основи;
2. Протектор;
3. Каротажний провід;
4. Загорожа основи;
5. Плашковий захим.

Протекторний захист найчастіше використовують для великих споруд та об'єктів: нафтохранищ, танкерів, заводської арматури, підземних електричних кабелів, водопровідних труб, портових споруд і т.д.

2. Катодний захист. Електрохімічний захист, коли виріб, який захищається роблять катодом називають катодним. Для цього всю поверхню конструкції штучно роблять катодом шляхом накладання електричного струму від джерела постійного струму.

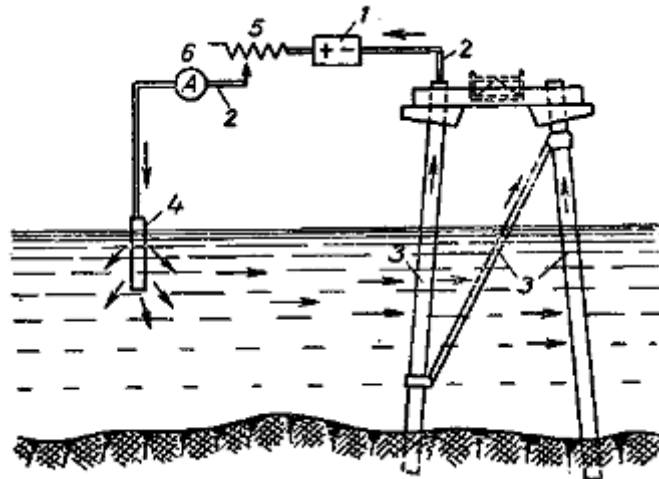
Катодний захист застосовують там, де не можна використати протектори, тобто в умовах дуже агресивного середовища, наприклад для захисту труб газопроводів, нафтопроводів, а також для захисту суден, які перебувають у відкритому морі. На малюнку 6 показана схема катодного захисту трубопроводу від ґрунтової корозії. Постійний струм від позитивного полюса джерела струму через провідник 3 поступає в анодне заземлення 2, з якого переходить в ґрунт, а з ґрунту струм попадає через дефектні місця, щілини і оголення ізоляційного покриття на трубу 1, звідки по провіднику 3 повертається до негативного полюса джерела струму.



Мал. 11. Схема катодного захисту трубопроводу в ґрунті.

1. Труба (в розрізі);
2. Заземлення;
3. З'єднувальні провідники.

Найбільш ефективним і практично зручним, легко контрольованим методом захисту металів у морських умовах є катодний захист. Його здійснюють шляхом приєднання металевої конструкції до негативного полюса джерела постійного струму (випрямляча), а позитивний полюс з'єднують з електродами анодами (залізом або практично нерозчинним сплавом), які поміщають в той же електроліт (в морі). Таким чином конструкція стає катодом, а додатковий електрод, з'єднаний з позитивним полюсом джерела струму, анодом.



Мал. 12. Принципова схема захисту підводної частини палі.

1. Джерело постійного струму;
2. Ізолюваний кабель;
3. Ділянка захисту палі;
4. Анод;
5. Реостат;
6. Амперметр.

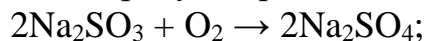
ЗАХИСТ МЕТОДОМ ОБРОБКИ СЕРЕДОВИЩА

На сьогоднішній день розроблено ряд методів для обробки середовища (води, в якій розчинено кисень, розчинів кислот, лугів, солей та атмосфери) в якому перебуває той чи інший металевий виріб.

Деаерація води.

Деаерація зводиться до видалення кисню з води, яка заповнює різного роду котли, трубопроводи і т.д. З метою зменшення корозії, яку викликає кисень, розчинений у воді, воду заздалегідь піддають звільненню від нього, а також, зокрема, від таких газів, які завжди знаходяться в розчиненому стані у воді: вуглекислий газ і частково сірчистий газ. Для цього використовують спеціальні апарати, які називають деаераторами у яких використовується термічний принцип звільнення води від небажаних газів.

З цією метою, пропускають воду через залізні стружки, які окиснюються за рахунок розчиненого кисню або додають у воду сульфід натрію:



Використання інгібіторів.

Зменшити агресивність середовищ можна за допомогою спеціальних речовин, які називають інгібіторами (від латинського – сповільнюю, зупиняю).

Ці речовини, не змінюючи властивостей середовища, пасивують метали та сплави. Концентрація інгібітору в середовищі залежить від складу, властивостей, температури середовища тощо.

Оскільки інгібітори взаємодіють не із середовищем, а лише з металами, їх кількість незначна і становить 0,01- 1% кількості розчину.

Механізм дії інгібіторів різний: одні адсорбуються на всій поверхні, інші вибірково на окремих ділянках. У першому випадку від середовища ізолюється вся поверхня, в іншому – порушується дія мікро гальванічних пар.

Інгібітори, які діють вибірково, поділяють на анодні та катодні.

До анодних належать інгібітори, які мають окиснюючі властивості (хромати, нітриди тощо) й утворюють на поверхні металу пасивні, переважно оксидні, плівки товщиною близько 0,01мкм.

Катодні інгібітори гальмують корозійне руйнування, скорочуючи кількість катодних ділянок, або поглинають кисень, який перебуває в розчині.

Інгібітори застосовують для захисту металів і сплавів тільки в нейтральних і лужних середовищах.

Для захисту від атмосфери використовують леткі сповільнювачі, наприклад аміни. Їх вносять в атмосферу розпиленням або змочуванням паперу. Таким папером обгортають металеві вироби.

Для продовження часу дії інгібітору поверх цього паперу виріб обгортають парафіновим папером або целофаном.

Для захисту від корозії сталевих виробів найчастіше використовують розчин нітрату натрію й уротропіну.

Інгібітори не універсальні, вони можуть захистити лише певні групи металів. Проте відомі інгібітори, які добре захищають як чорні, так і кольорові метали та сплави на їх основі. До них належить хроматдициклогексиламній.

Запитання і вправи.

1. Назвіть основні методи захисту металів від корозії. Від чого залежить їх вибір?
2. Що таке оксидування і фосфатування поверхні металу та в яких випадках вони застосовуються?
3. Які види металевих покриттів ви знаєте? Що таке анодне, катодне покриття? Наведіть приклади.
4. Скільки грамів міді виділиться на катоді, якщо через розчин сульфату міді протягом 20хв. Пропустити електричний струм силою 5А?
5. Знайдіть еквівалент олова, знаючи, що при струмі силою 2,5А з розчину станум (II) хлориду за 30хв. виділилось 2,77г олова.

СПИСОК ОСНОВНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

1. Абкин Г.Л. Задачи и упражнения по химии. - М., Просвещение, 1980 – 110с
2. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. - М., Просвещение, 1975 – 398с.
3. Балезин С.А. Отчего и как разрушаются металлы. - М., Просвещение, 1965 – 168с.
4. Гуцикало В.В., Макарович Х.Г. Неорганічна хімія. Задачі та розв'язки. – Тернопіль, Мандрівець, 2003 – 238с.
5. Збожна О.М. Основи технології. Тернопіль, Карт-бланш, 2002 – 490с.
6. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – К., Вища школа, 1988 – 432с.
7. Сухан В.В. та ін. Хімія. Посібник для вступників до вузів. – К., Либідь, 1993-407с.
8. Тітова О.С., Столярова Н.В. Як розв'язувати задачі з хімії?, - К., НАУ, 2002-98с.
9. Хомченко Г.П., Севастьянова К.И. Окислительно-восстановительные реакции. – М., Просвещение, 1989 – 142с.
10. Фадеев Г.Н. Сычев А.П. Мир металлов и сплавов. – М., Просвещение, 1978– 190с.