

1. ЕЛЕКТРОХИМИЯ

1.1. Предмет на електрохимията. Електрохимични системи

Електрохимията изучава химични реакции, при които се осъществява електронен преход и при които протича електричен ток – той или се използва при реакцията, или се получава в резултат на извършването на процеса. Най-често електрохимията се определя като наука, изследваща превръщането на химичната енергия в електрична и обратно. Това превръщане се осъществява в *електрохимични системи*, които също са предмет на изучаване от електрохимията.

Електрохимична система, произвеждаща електричен ток за сметка на химични превръщания, се нарича *гальваничен елемент* или *химичен източник на ток*. Електрохимична система, в която за сметка на външна електрическа енергия се извършват химични превръщания, се нарича *електролизна клетка* или *електролизна вана*.

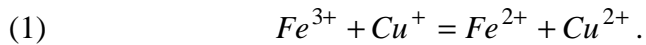
От какво се състои всяка електрохимична система, кои са съставните части, които задължително трябва да присъстват в нея?

1. Реагиращи вещества, а също така йонизирани или способни да се йонизират вещества, обезпечаващи протичането на електричен ток. Тази част от системата се нарича *електролит*.
2. Два *електрода* от проводящ материал (най-често метал). Те контактуват с електролита; обезпечават обмен на електрони с участниците в реакцията и преминаване на електроните във външната верига или получаване на електрони от нея.
3. Метални проводници, свързващи електродите и осигуряващи протичане на ток между тях – *външна верига*.

В електрохимията се работи с два типа проводници – метални (проводници от първи род) и електролити. Метални проводниците осигуряват обмена на електрони във външната верига. Металите провеждат електричния ток без да се променят. Например, след пропускане дълго време на електричен ток през меден, сребърен или алуминиев проводник атомите на метала запазват своя първоначален строеж. Проводници от втория тип са електролитите, които представляват йонизирани или способни да се йонизират вещества, които осигуряват протичането на електричен ток, но се наблюдават промени в техния химичен състав. Електролити са най-често водни разтвори или стопилки на вещества, способни да се дисоциират, разпаднат на йони.

Да припомним, че в електрохимичните системи се осъществява взаимното превръщане на химичната и електричната форми на енергията. Как трябва да се води един химичен процес, така че топлинният ефект да се прояви под формата на електрична енергия?

Да разгледаме окислително-редукционното превръщане



Ако тази реакция протича като химичен процес, за нея са характерни следните особености. Реакцията е възможна само при сблъсък на частиците. Първата характерна особеност на химичния процес е необходимостта от контакт на реагиращите частици. В момента на сблъсък става възможен преходът на електрони от едната частица на другата. Дали ще се извърши този преход зависи от енергията на реагиращите частици и дали тя е по-голяма от енергията на активация. Тя зависи от природата на химичната реакция; за йонните реакции активиращата енергия обикновено е малка. *Пътят на електрона* ще се окаже при това *много малък*, което е втората характерна особеност на химичния процес. Сблъсъци могат да стават във всички точки на реакционния обем, електронни преходи се извършват във всички направления в пространството, т.е. те *не са насочени* и това е третата характерна особеност на химичния процес.

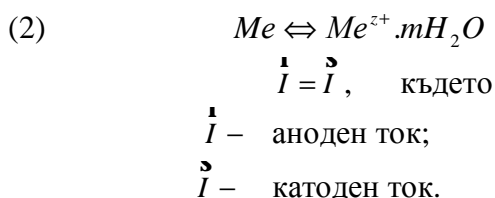
Вследствие на тези особености енергийните ефекти на химичните процеси се проявяват под формата на топлина. За да може енергийният ефект на химичното превръщане да се прояви във вид на електрична енергия, трябва да се променят условията за протичане на процеса.

Получаването или изразходването на електрична енергия са свързани винаги с протичането на електричен ток, който представлява поток от електрони, движещи се по един и същ път. Условията на протичане на химичната реакция трябва да се изменят така, че електронните преходи да не са безпорядъчни, а да се извършват в едно определено направление. Използването на енергията на електричния ток е възможно само, ако пътят на електроните е много голям в сравнение с размерите на атомите. Пътят на електронния преход не може да бъде голям, ако реагиращите частици контактуват една с друга. Затова за електрохимичния процес е задължително пространствено разделяне на участниците в реакцията. Но такова разделяне не е достатъчно, тъй като то ще доведе до прекратяване на химичната реакция, а не до превръщането и в електрохимична. За осъществяването на електрохимичен процес трябва да се създадат още допълнителни условия: електроните трябва да се откъсват от единия от участниците в реакцията (в приведения пример – от йоните на медта) и по един общ път да преминават към другия участник (в нашия случай към йоните на желязото Fe^{3+}). Това може да се постигне като се замени непосредствения контакт между участниците в реакцията с контакт на мсеки от тях с две парчета метал, свързани с метален проводник (електроди).

1.2.Електродни потенциали. Ред на напреженията

През граничната повърхност между две фази, изградени от заредени частици, се извършва обмен, преминаване на частиците от едната в другата фаза и това води до възникване на двоен електричен слой и свързания с него *електроден потенциал*. Например, ако потопим цинкова пластинка в разтвор на цинкови йони Zn^{2+} , макар и в незначителна степен цинкови йони от кристалната решетка се разтварят и преминават в разтвора. При това металът се зарежда отрицателно по отношение на разтвора, в който положително заредените цинкови йони на базата на електростатично привличане се подреждат и образуват слой, съставен от плътна и дифузна част.

Ако в процеса на обмен през фазовата граница метал-разтвор участват само йоните на дадения метал Me , т.е. той се намира в равновесие със собствените си йони в електролита $Me^{z+}.mH_2O$, то анодният (за процеса окисление) и катодният (за процеса редукция) ток са равни - установява се *равновесен електроден потенциал*.



Зависимостта на равновесния електроден потенциал от активността на йоните в разтвора се описва с *уравнението на Нернст*, което има следния вид:

$$(3) \quad E_{Me} = E_{Me}^o + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}}, \quad \text{където}$$

E_{Me}^o - стандартен електроден потенциал;

R - универсалната газова константа;

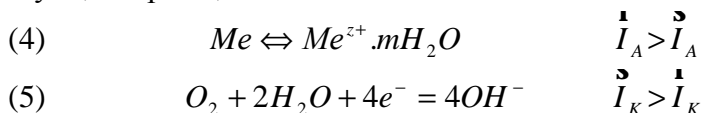
T - температура, K ;

F - константа (число) на Фарадей;

n - заряд на металните йони;

$a_{Me^{n+}}$ - активност на металните йони в разтвора.

При електрохимичната корозия обаче, в процеса на обмен, който определя потенциала на метала, участват не само неговите йони, но и други йони или молекули, напр. H^+ , O_2 .



На повърхността на метала се установява *смесен (корозионен) потенциал* $E_{кор}$, който не може да бъде изчислен по уравнението на Нернст, а се измерва само опитно.

Подредени по стойностите на техните стандартни електродни потенциали, металите образуват *реда на относителната активност*, който още се нарича *ред на напреженията*. В началото на реда са силните редутори, техните атоми лесно отдават валентните си електрони и преминават в положително заредени йони. Силните редутори имат отрицателни, с малка алгебрична стойност, електродни потенциали.

Таблица 1 Стандартни електродни потенциали на някои метали

Метал	Електродна реакция	E^0, V
Li / Li^+	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	- 3,02
Na / Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	- 2,715
Al / Al^{3+}	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	- 1,66
Zn / Zn^{2+}	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	- 0,763
Fe / Fe^{2+}	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	- 0,440
Ni / Ni^{2+}	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	- 0,250
Sn / Sn^{2+}	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	- 0,136
H_2 / H^+	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0,000
Cu / Cu^{2+}	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	0,337
Ag / Ag^+	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	0,799
Au / Au^{3+}	$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	1,498

Отляво надясно в реда редуционните свойства на атомите на металите отслабват, а се засилват окислителните свойства на техните йони. Стойностите на електродните потенциали нарастват в същата посока и имат положителни стойности за металите след водорода в реда. Мястото на метала в реда дава важни указания за химичното поведение на металите, включително при процесите електролиза и корозия, които са с голямо практическо значение.

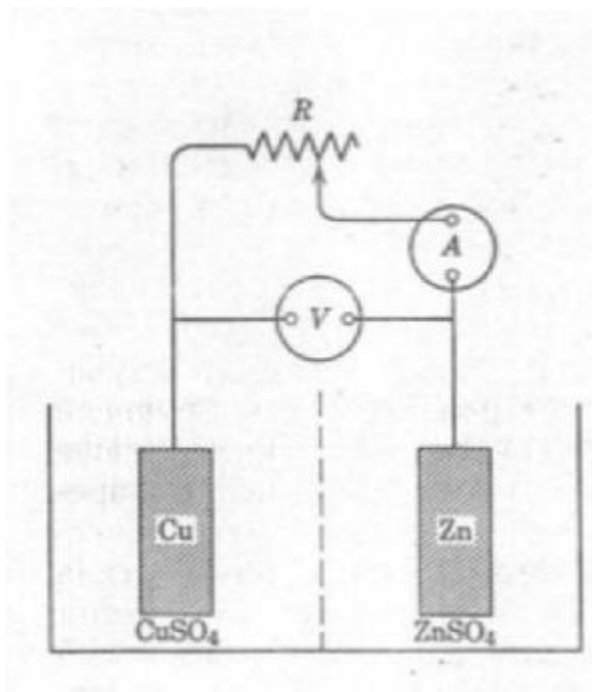
- I. Всеки от металите в реда на относителната активност може да измества металите след него от разтворите на техни соли, т.е. да редуцира йонита на следващите го в реда метали до електронеутрални атоми.
- II. Само металите наляво от водорода в реда на относителната активност взаимодействат директно с разредени разтвори на киселините с неокислително действие, т.е. кородират в среда с киселинно действие.

III. В началото на реда на относителната активност се намират активните метали, те лесно кородират; в края на реда са т.нар. благородни метали поради малката им химична активност, те практически не кородират.

1.3. Поляризация. Водородно свръхнапрежение

Равновесното състояние на електрода се нарушава, когато през неговата повърхност тече ток. Потенциалът на такъв електрод се изменя в зависимост от силата и направлението на външния ток. *Изменението на потенциала, предизвикано от протичащ през електрода ток, се нарича поляризация.* Когато в галваничен елемент тече ток, анода винаги става по-положителен, а катода – по-отрицателен, което води до намаляване на ЕДН на елемента, което е равно на разликата между потенциалите им.

Да разгледаме елемент, състоящ се от цинков и меден електрод, потопени съответно в разтвори на цинков сулфат $ZnSO_4$ и меден сулфат $CuSO_4$ (елемента на Даниел).



Фигура 1 Медно-цинков галваничен елемент

Външната верига включва променливо съпротивление R , волтмер V и ампермер A . Разликата между потенциалите на цинковия и медния електроди в отсъствие на ток е $1,1V$. Това е ЕДН на елемента.

$$(6) \quad E_{ДН} = E_{Cu} - E_{Zn} = +0,34 - (-0,76) = 1,1V$$

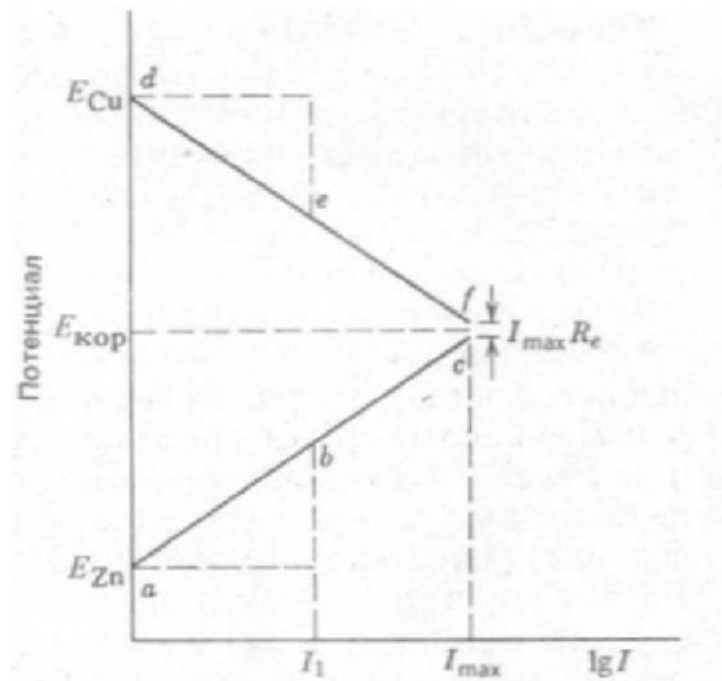
където E_{Cu} - стандартен електроден потенциал на медния електрод;

E_{Zn} - стандартен електроден потенциал на цинковия електрод.

Подбирайки съпротивление R , осигуряваме протичане във външната верига на малък ток. Измерваме разликата между потенциалите и тя е по-малка от 1,1V вследствие на поляризация на двата електрода. С увеличаване на тока напрежението пада. Накрая, ако свържем накъсо цинковия и медния електроди, разликата между потенциалите им клони към нула. Влиянието на силата на тока във веригата върху напрежението на елемента на Даниел се изобразява графично с *поляризационна диаграма* (Фиг. 2). Поляризационната диаграма представлява зависимост на потенциала от тока. Начертаната поляризационна диаграма показва зависимостта на потенциала на медния електрод от тока и зависимостта на потенциала на цинковия електрод от тока. j_{Cu}^o и j_{Zn}^o са потенциалите съответно на медния и цинков електрод при отворена верига, т.е. при отсъствие на ток във веригата. Това са стандартни равновесни потенциали.

abc - поляризационна крива на цинковия електрод;

def - поляризационна крива на медния електрод.



Фигура 2 Поляризационна диаграма на медно-цинковия елемент

При сила на тока, равна на I_1 , поляризацията на цинка във волти се определя като разликата между потенциала на цинка н т.б и потенциала без ток (в т.а). По

аналогичен начин поляризацията на медта е равна на разликата между потенциалите в т.д и т.е; или, на разликата между потенциала в т.е, който е измерен, когато през електрода тече ток, и потенциала в т.д, който е потенциала на медта без ток.

Разликата между потенциалите на поляризираните електроди – отсечката $b-e$ е равна на: тока I_1 , умножен по общото съпротивление; т.е. по сумата от омичното съпротивление на външната верига R_m и вътрешното съпротивление на електролита R_e $I_1(R_m + R_e)$. При свързване на елемента накъсо токът става максимален I_{\max} . Тогава величината R_m може да се пренебрегне и потенциалната разлика става $I_{\max} R_e$. Очевидно е, че поляризационните криви не могат да се пресекат – винаги ще съществува потенциална разлика, отговаряща на омичния пад на напрежението в електролита, пропорционална на протичащия ток.

Всеки електроден процес представлява сложна хетерогенна реакция, състояща се от няколко последователни стадии. Скоростта на сумарната реакция, на електродния процес като цяло, се определя от скоростта на най-бавния от последователните стадии. *Възникването на електродната поляризация е непосредствено свързано с този стадий, който определя скоростта на целия процес, т.е. с най-бавния стадий.*

Сумарната електродна реакция може да бъде представена като състояща се от три последователно протичащи стадия:

1. Пренос или транспорт на йоните през разтвора, през двойния електричен слой към повърхността на електрода. Този стадий се осъществява предимно чрез дифузия, възникваща вследствие на разлика в концентрациите на йоните.
2. Електрохимична реакция – при нея йоните изменят своя заряд.
3. Ако веществото, което се образува, е газ, например водород, третия стадий включва образуване на молекули, след това на мехурчета и тяхното отделяне от повърхността на електрода. Ако продукта на процеса е твърдо вещество, например метал, трябва да се вземе под внимание образуването на неговата кристална решетка.

Забавянето на един или друг стадий е непосредствената причина за поляризацията на електрода. Ако преносът на участниците в реакцията е затруднен или е

затруднено отвеждането на продуктите на реакцията, то тогава концентрациите ще бъдат различни до повърхността на електрода и в обема на електролита. Поляризацията, дължаща се на затруднен транспорт се нарича *концентрационна поляризация* или *дифузионно свръхнапрежение*. (Казахме, че този пренос се извършва най-често чрез дифузия). Когато вторият стадий, свързан с преход на електрони, е най-бавен, скоростоопределящ, поляризацията наричаме електрохимична.

Водородното свръхнапрежение h се дължи на забавяне на електрохимичната реакция на присъединяване на електрони от водородните йони в сравнение със скоростта на постъпването им на катода. Зависимостта на водородното свръхнапрежение от плътността на тока, изведена за първи път от Тафел, се дава с едноименното уравнение, което има следния вид:

$$(7) \quad h = a + b \lg i, \text{ където}$$

a, b - константи, свързани с вида на метала;

i - плътността на тока.

Водородното свръхнапрежение расте с увеличаване на плътността на тока. Водородното свръхнапрежение зависи от природата на катодния метал. То е високо върху олово, цинк и живак $a = 1,56$ за оловото и е ниско върху платина, паладий, желязо и никел. Върху платина водородното свръхнапрежение е най-ниско и затова водородният електрод, който е приет за условната нула при измерване на електродните потенциали, се изработва от платина.

Уравнение 7 е проверено за различни реакции за големи стойности на плътността на тока, но е неприложимо при много малки стойности на i . При ниски свръхнапрежения се наблюдават отклонения от линейната зависимост $h - \lg i$, доколкото при $h = 0$ плътността на тока е равна на нула, а $\lg i$ - на минус безкрайност. Праволинейна екстраполация на кривата на Тафел при ниски свръхнапрежения дава стойност i_o , която съответства на $h = 0$ и представлява по своята същност плътността на тока при равновесие. Величината i_o се нарича *плътност на обменния ток*. Тази величина е константа за определен процес.

1.4. Галваничен елемент

Галваничният елемент (химичен източник на ток) представлява последователност от проводящи фази (метални проводници и електролити), в която химичната енергия на един окислително-редукционен процес се преобразува непосредствено в електрическа. Действието на галваничния елемент се основава на пространственото разделяне на електрода, на които протича окислението, от електрода, където едно

или повече вещества се редуцират, като електродите са свързани посредством външната верига. На анода се извършва окисление на активното вещество, като образуващите се електрони преминават по външната верига към катода (т.нар. *разряден ток*), където участват в редукцията на деполяризатора. Работата, извършвана от движещите се по външната верига електрони, се определя от свободната енергия на окислително-редукционния процес.

Електродвижещото напрежение на елемента (ЕДН) представлява алгебрична разлика от електродните потенциали на двете парциални реакции, протичащи на електродите. Тъй като съществува омичен пад в електролита и в проводниците, както и поляризация на електродите, разрядното напрежение на галваничния елемент е по-малко от неговото ЕДН. Чрез последователното свързване на галванични елементи в батерия може да се реализира по-високо разрядно напрежение.

Съществуват няколко типа галванични елементи:

а) *Първичен галваничен елемент* – устройство, в което за получаване на електрична енергия се използва самопроизволно протичаща химична реакция. От него се черпи електрична енергия до изразходването на съответните вещества. Като примери могат да се посочат медно-цинковия елемент, въглерод-цинковия елемент, алкалните батерии, литиевите елементи.

Въглерод-цинковите елементи са изработени от материалите цинк и въглен и деполяризатор манганов диоксид. Понастоящем те се произвеждат само като т.нар. *сухи елементи*, в които електролитът амониев хлорид посредством прибавянето на втвърдител е превърнат в суха маса. Цинкът е отрицателният електрод и най-често оформя чаша, в която се поставя положителната активна маса. Тя се състои от пиролизит, сажда и графит и се пресова около пръчка от въглерод. Този елемент е с номинално напрежение 1,5V и е получил названието *стандартен*. Използва се масово за хранване на джобни фенерчета, преносими радиоприемници, електронни игри и др.. При алкално-мангановите елементи се използва алкален електролит. При еднакви размер и напрежение алкалната батерия има до четири пъти по-дълъг живот в сравнение с една стандартна въглерод-цинкова батерия.

Понятието “литиев елемент” обединява всички галванични елементи, в които като електроден материал се използва литий. При това съществуват много комбинации с други материали и оттам различни видове литиеви елементи, например мангандиоксид-литиеви, карбонмонофлуорид-литиеви и др.. Най-важната отличителна особеност и най-ценното качество на литиевите елементи и акумулатори е *екстремно ниският саморазряд*. Друго предимство е широкият температурен интервал за съхранение и работа – от (-55°C) до 150°C .

Независимо от различните материали, които се влагат в тях, и различните електродни реакции, са се наложили две стандартни форми: цилиндрични и призматични елементи. В зависимост от височината и диаметъра, цилиндричните елементи се произвеждат като Микро (R 03 или AAA), Мини (R 06 или AA), Бейби (R 14) и Моно (R 20). Освен батериите, които имат цилиндрична форма, са се наложили и т.нар. блок-батерии. Те са 4,5V плоска батерия (R 12) и 9V-блок (6 F 22). На Фигура 3 са показани някои от най-разпространените галванични елементи.

б) *Акумулатор* – действа като първичен елемент докато напрежението падне до определена стойност, след това се зарежда от външен източник на ток и се връща в първоначално състояние. Примери – оловен акумулатор, никел-кадмиев, никел-металхидрид и други акумулатори.

с) *Горивен елемент* – първичен елемент, в който активните вещества се подават непрекъснато и от който непрекъснато се отвеждат продуктите на реакцията; теоретично може да се получава електроенергия неограничено дълго време.



Фигура 3 Различни типове и конструкции галванични елементи

Други електрични характеристики на химичните източници на ток, освен ЕДН и разрядното напрежение, са: *капацитет*, *специфична енергия* и *саморазряд*. Капацитетът е количеството електричество (най-често в *mAh*), което елементът отдава при пълен разряд. Капацитетът зависи от количеството на активните вещества. Специфичната енергия представлява енергията, която се отдава при разряд, отнесена на единица маса или на единица обем на елемента

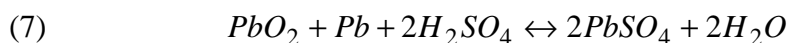
($W.h/kg, W.h/dm^3$). По аналогичен начин може да се дефинира специфична мощност. Последните величини дават възможност да се сравняват галваничните елементи.

1.5. Оловен акумулатор

Един от широко използваните типове акумулатори е *оловният акумулатор* (ОА). Първият оловен акумулатор е построен от Планте през 1860 година. След редица усъвършенствания в началото на 20-ти век са разработени основните конструкции ОА. Днес се произвеждат ОА с различно предназначение: стационарни акумулатори за телефонни централи; стартерни – за мотоциклети и автомобили; акумулатори за електрокари.

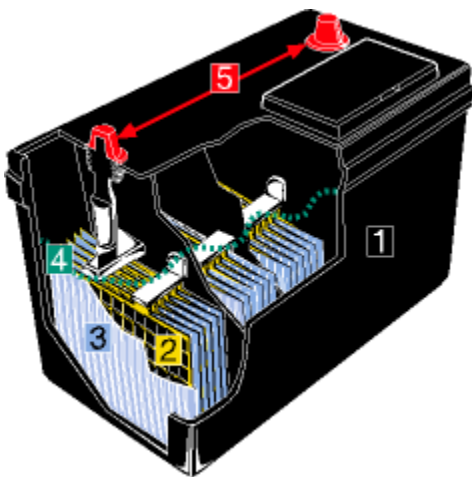
1.5.1. Процеси, протичащи в оловния акумулатор

Съществуват различни теоретично обосновани становища за това какви процеси протичат в ОА. Сред тях най-вероятна е *теорията на двойната сулфатизация*, съгласно която при разряд активните вещества и на двата електрода се превръщат в оловен сулфат $PbSO_4$. Сумарно процесът се изразява с уравнението:



При разряд, когато се черпи ток от акумулатора, реакцията протича отляво надясно, при заряд – в обратна посока.

Електродите представляват решетки от оловно-антимонова сплав, клетките на решетките са запълнени с паста, която освен активните вещества и пълнители, съдържа и киселината. Когато тези пластини се подложат на електролиза в сярна киселина, реакцията на заряд (1) превръща анодния материал в порист оловен диоксид PbO_2 , а катодният материал се редуцира до гъбесто олово.



Фигура 4 Конструкция на оловен акумулатор

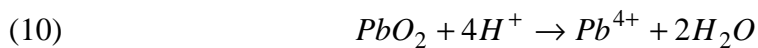
1- кутия; 2- положителни пластини; 3- сепаратор; 4- отрицателни пластини; 5 – клеми

Във всеки елемент на батерията на ОА има катод, състоящ се от няколко свързани паралелно пластини, и разположена в промеждутъците между тях също такава система от анодни пластини. Всяка двойка пластини е разделена с тънка пореста преграда от стъклотъкан или пластмаса (т.нар. *сепаратори*). На Фигура 4 е показана конструкцията на оловен акумулатор. Оловният електрод, независимо от стадия на работа на акумулатора (дали се черпи енергия или той се зарежда) се нарича *катод* или *отрицателна пластина*. Електродът с оловен диоксид PbO_2 се нарича *анод* или *положителна пластина*.

На катода при разряд протичат следните процеси:



Процесите, протичащи на положителната пластина , при разряд са следните:



Електролитът – воден разтвор на сярна киселина H_2SO_4 се изразходва в реакцията на разряд. Количеството на електролита трябва да е такова, че не само да обезпечи протичането на реакцията на разряд, но и да има достатъчно висока електропроводимост в разрежения акумулатор. С увеличаване на концентрацията на киселината ЕДН на елемента се увеличава и той става по-лек. Но при много високи концентрации намалява електропроводимостта. При $20^{\circ}C$ тя е най-голяма за 30%-тния разтвор на сярна киселина. Когато се избира концентрацията на електролита трябва да се отчитат още температурата на замръзване и вискозитета. В зависимост от типа на акумулатора и условията, при които ще работи, в заредено състояние се поддържа концентрация на сярната киселина 27 – 40%, като оптимална е 35% -тната; на тази концентрация съответства плътност около $1,26g/cm^3$. В процеса на разряд тя намалява до $1,10g/cm^3$. Посредством измерване на плътността на акумулаторната киселина може много лесно да се определи степента на зареденост на акумулатора.

1.5.2. Електрически характеристики на оловния акумулатор.

Номиналното напрежение на всяка клетка е $2,02V$. То може да бъде изчислено като разлика между равновесните електродни потенциали на двете пластини. Практически разрядът се прекратява, когато напрежението падне до $1,7 - 1,8V$.

Капацитетът е онова количество електричество, измерено в $A.h$, което акумулаторът може да отдаде при разряд, съпроводен с намаляване на напрежението до зададена величина. Капацитетът зависи от количеството на активните вещества, вложени в конкретната конструкция или типоразмер на акумулатора. Капацитетът на акумулатора зависи от това, каква част от оловото и оловния диоксид ще взаимодействат със сярната киселина. Безспорно взаимодействие ще протече там, където активните вещества са в контакт с киселината. Проникването на последната в активната маса зависи от устройството на пластините. За да се увеличи капацитета трябва да се увеличи повърхността, която се омеква от електролита. Това може да стане не само за сметка на геометричните размери на пластините, но и на тяхната порьозност (развита електродна повърхност). Ако активната маса е разстлана на по-голяма повърхност, т.е. дебелината на пластините е по-малка, капацитетът ще бъде по-голям. Но използването на тънки пластини ($1 - 2mm$) не във всички случаи е оправдано, защото тънките пластини имат по-малка механична здравина. Дебелината на пластините се определя от режима на експлоатация на акумулатора по уравнението:

$$(12) \quad C = \frac{M}{1 + a \cdot d \cdot I},$$

където C - капацитет на оловния акумулатор;

a, M - константи, зависещи от типа на акумулатора;

I - сила на тока, който се черпи от акумулатора;

d - дебелина на пластините.

Зависимостта на капацитета от дебелината на пластините при разряд на акумулатора с постоянен ток I представлява емпирична зависимост.

Уравнение 12 показва, че капацитетът зависи от силата на тока. Увеличаването на интензивността на разряда на акумулатора води до намаляване на капацитета. С повишаване на плътността на тока нараства концентрационната поляризация. Капацитетът зависи и от начина, по който се провежда заряд на акумулатора. Колкото плътността на тока при заряд е по-малка, толкова по-порьозна ще бъде получената активна маса и толкова по-голям ще бъде и капацитетът при разряд на акумулатора.

При системно недозареждане и при съхранение на акумулатора в това състояние е възможен нежелания процес на *сулфатизация на пластините*. Тя се изразява в постепенно превръщане на дребните реакционноспособни кристали оловен сулфат $PbSO_4$ в едри кристали сулфат и образуването на кора на повърхността на пластините. Акумулатор със сулфатизирани пластини има по-голямо вътрешно съпротивление и трудно се поддава на зареждане. За да се избегне сулфатизацията акумулаторът, запълнен с електролит, трябва периодично да се зарежда.

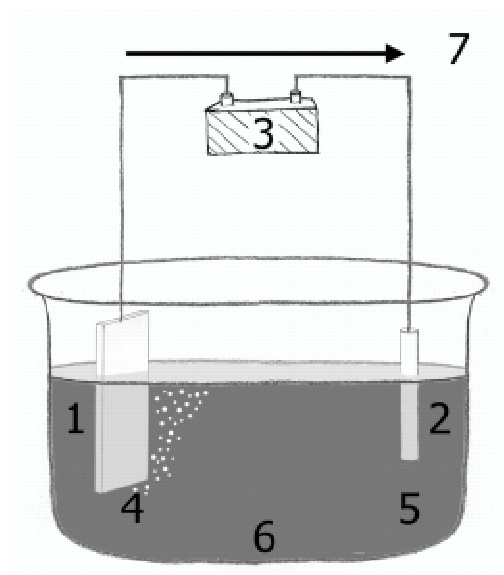
Количеството електричество и енергията, които се изразходват при заряд на акумулатора, поради необратимостта на процесите ще бъдат винаги по-големи от получените при разряд. Сравнително високото номинално напрежение 2,02V от всяка клетка и к.п.д. по енергия 75% са неоспорими предимства на оловните акумулатори, които определят широката им употреба като стартерни акумулатори в автомобилостроенето.

1.6. Електролиза

Електролизата е окислително-редукционен процес, който протича под действието на постоянен електричен ток. Тя е процес обратен на процесите, които се извършват при работата на галваничните елементи. При електролизата се използва енергията на електрическия ток за да се извършат химични промени с веществата в стопилка или разтвор. Те са изградени от йони, които се движат към електродите. Положително заредените *катиони* се движат към катода и се редуцират. Ако йоните имат отрицателен заряд, те се наричат *аниони* и се привличат от анода; те се окисляват.

За провеждане на електролиза са необходими източник на постоянен електричен ток, електролит и два електрода. Електродът, свързан с отрицателния полюс на източника се нарича *катод*. На катода протича процес *редукция*. В редукцията участват положително заредени йони или неутрални частици в зависимост от стойностите на техните редоксипотенциали. Редуцира се веществото с най-голяма (положителна) стойност на потенциала.

Електродът, свързан с положителния полюс на източника на постоянен ток се нарича *анод*. На анода протича процес *окисление*. От всички присъстващи в разтвора вещества се окислява частицата с най-малка алгебрична стойност (отрицателна) на окислително-редукционния потенциал.



Фигура 5 Схема на електролизна клетка

1 – анод; 2 – катод; 3 – източник на постоянен ток; 4 – хлоридни йони;
5 – натриеви йони; 6 – стопилка на NaCl; 7 – посока на движение на електроните

Значителен брой от електролизните процеси се извършват във водни разтвори (отлагане на галванични покрития, получаване на чисти метали в хидроелектрометалургията). При разглеждането на процесите трябва да се отчита присъствието освен на йоните на електролита и на водородните и хидроксидни йони, получени при дисоциацията на водата. В електрично поле положително заредените водородни йони се насочват към катода и могат да участват в процеса редукция. Отрицателно заредените



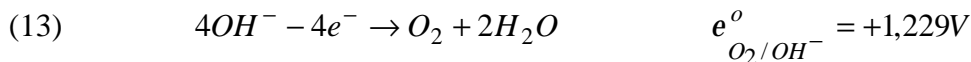
Фигура 6 U-видна тръба за провеждане на електролизата

хидроксидни йони на базата на електростатично привличане се насочват към анода, където също биха могли да участват в процеса на окисление, ако техният потенциал се окаже с най-малка стойност.

При разглеждане на процеси на катода при електролиза на водни разтвори е от значение потенциалът на водородния електрод. Той зависи от концентрацията на водородните йони и може да се изчисли по уравнението на Нернст. За неутрални разтвори $e_{H^+/H_2} = +0,815V$. Отчитайки тази стойност, могат да бъдат направени някои изводи за процесите, протичащи на катода при електролиза на водни разтвори:

- I. При електролиза на водни разтвори на съединения на металите Li, K, Ca, Na и Al на катода винаги се извършва редукция на водородни йони до водород по уравнението $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.
- II. При електролиза на водни разтвори на соли на металите след водорода в реда на относителната активност, а именно Cu, Hg, Ag, Pt, Au на катода се отлага съответния метал. Катодният процес с участието на медни йони е $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$.
- III. При електролиза на водни разтвори на соли на металите Zn, Fe, Cd, Ni и др., които в реда на напреженията заемат средно положение между горните две групи, на катода се отлага съответния метал при съвместното отделяне на газ водород. Масата на отложения метал не съответства на количеството електричество, преминало през разтвора, тъй като част от него се изразходва за отделяне на водород. Към тази група принадлежат значителна част от случаите в практиката на отлагане на метални защитни покрития – галванично цинкуване, никелиране, хромиране и др..

При електролиза с неразтворими аноди на водни разтвори на основи, кислородсъдържащи киселини или техни соли, на анода протича електрохимично окисление на водата с отделяне на кислород. Окислението на кислородсъдържащите аниони е възможно при много високи стойности на потенциала. Така например сулфатните йони SO_4^{2-} се окисляват при потенциал +2,020V, който значително превишава потенциала, при който на анода се окисляват йоните на водата:



При електролиза на разтвори на HI , HBr , HCl и техните соли на анода се отелектризират съответните халогенидни йони, а не OH^- . Това е възможно поради високото свръхнапрежение на отделяне на кислород върху графит, от който са изработени неразтворимите аноди.

При електролиза с разтворими аноди (от метала, чийто йони присъстват в разтвора) при достатъчно нисък отделителен потенциал става възможно анодното разтваряне на метала по реакцията $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne^-$.

Ще приведем пример, като обясним процесите, които протичат при *електролиза на воден разтвор на натриев хлорид* (процесът е известен като хлоралкална електролиза). Разтворът съдържа йоните Na^+ и Cl^- и в по-малки концентрации йоните H^+ и OH^- (защото водата е слаб електролит). При пропускане на електричен ток Na^+ и H^+ се насочват към катода, а йоните Cl^- и OH^- – към анода. Тъй като натриевите йони Na^+ се редуцират по-трудно от H^+ , то на катода ще се отделя газ водород H_2 по реакцията: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$. На анода протича процес на окисление на хлоридните йони Cl^- и се получава газ хлор. $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$. В същото време поради разряда на водородните йони се нарушава равновесието на електролитна дисоциация на водата в близост до катода и разтвора в прикатодното пространство придобива основен характер.

Електрохимичното почистване (рафиниране) на металите се основава на следния принцип. Два електрода от един и същ метал, например мед, се потапят в разтвор на негова сол и се подава напрежение. Металът, който трябва да се пречисти, е анод и се разтваря, а на катода се получава чистият метал. Примесите от метали, с потенциали, по-положителни от пречиствания, остават неразтворени и се извличат от “анодния шлам”. Примесите с по-отрицателен потенциал се окисляват и разтворят, но остават в разтвора, тъй като потенциалът на катода е нисък за тяхното отелектризиране. По този начин няма загуби от химични превръщания на пречиствания метал и електроенергия е необходима само за преодоляване на съпротивлението на разтвора (обикновено е много малко) и на поляризацията на електродите. Разходът на електроенергия при електрорафинирането на мед, която е от изключително значение за електротехниката, е около $200\text{kWh}/t$.

2. КОРОЗИЯ НА МЕТАЛИТЕ И ЗАЩИТА ОТ КОРОЗИЯ

2.1. Определение и значение на корозията. Видове корозионни разрушавания на металите

Корозия се нарича разрушаването на металите в резултат на химично или електрохимично взаимодействие със средата, в която се използват. Процесът протича самопроизволно и е термодинамично обусловен от стремежа на кородиращите метали да се върнат отново в стабилното за тях окислено състояние, да се превърнат обратно в химични съединения, под каквато форма се намират в металните руди. Поради големите загуби от корозия се е наложило обособяването на отделна наука, която изучава корозионните явления. Нейното значение се определя в три аспекта. Първият аспект е *икономически* – изучаването на процесите и методите за защита от корозия има за цел намаляване на материалните загуби в резултат на корозията на детайли на машини, тръбопроводи, резервоари, мостове, кораби, морски съоръжения и др.. Изучаването на корозията има за цел *повишаване на надеждността*, което характеризира значимостта на явлението в друг аспект. При експлоатацията, например на съдове под налягане, парни котли, детайли на самолети, метални контейнери за токсични отпадъци, надеждността е от първостепенно значение за избягване на аварийни ситуации. Третият аспект, който определя значението на корозионната наука, е *да се запазят ресурсите на земята*. Залежите от някои метални руди намаляват; добиването на металите е свързано с разход на вода и енергия, които вече също са ограничени.

Загубите от корозия се оценяват на 3–4% от brutния вътрешен продукт на съответната държава. Колкото индустрията е по-развита, толкова по-големи са загубите от корозия в парично изражение. Това са загуби от пропуснати доставки в комуналния сектор (на електроенергия, газ, вода, телекомуникационни услуги); преки загуби в сектора транспорт поради корозията на кораби, самолети, автомобили, железопътни вагони и др.; загуби в инфраструктурата – жп линии, мостове на магистрали; загуби от произведена продукция, особено в отрасли като химичната, нефтопреработващата промишленост и фармацевтиката.

Загубите от корозия са *преки* и *косвени*. Преките загуби се определят от стойността на заменените кородирали конструкции и машини или техни части (например тръби на топлообменници); средствата за прилагането на антикорозионна защита, включително цената на труда; материалите за защита (бои, инхибитори, катодна защита). Много по-трудно е да се отчетат косвените загуби, които се получават при престои, от загуба на готова продукция или замърсяването

и с корозионни продукти, от добавките за корозия, които увеличават дебелините на якостно оразмерени детайли и др..

Разрушаването на металите в резултат на корозия може да засегне цялата повърхност или само отделни участъци от нея, може да се развива в дълбочина или без видими признаци да намалява якостните показатели и в резултат детайлът да се разруши. Видовете корозия в зависимост от вида на разрушаването са следните:

§ *Обща равномерна корозия* – разпространява се с приблизително еднаква скорост по цялата метална повърхност. Типичен пример е корозията на въглеродни стомани в морска среда – морска вода и морска атмосфера. В този случай металът се покрива с дебел плътен слой ръжда, обикновено с добро сцепление с основата. Друг пример за равномерна корозия, в който обаче слойт корозионни продукти е много тънък и обикновено се определя като “филм”, е потъмняването на среброто.



Фигура 7 Обща равномерна корозия на стоманен болт

Прието е скоростта на равномерна корозия да се изразява в единиците “грам на квадратен метър повърхност за час” ($g / m^2 h$) и се нарича “масов показател”, или в “милиметри дълбочина за година” (mm / y) “дълбочинен показател”. Ако скоростта на равномерна корозия е по-малка от $0,1 mm / y$ обикновено се приема, че металът е устойчив в корозионната среда. При скоростта на корозия по-голяма от $1 mm / y$ металът се определя като неустойчив и той не може да се прилага при конкретните условия без антикорозионна защита.

§ *Питингова (точкова) корозия* – това е разрушение от местен тип, развива се само на отделни участъци от металната повърхност. Пример за този вид разрушаване е корозията на легирани стомани в морска вода. Количествено точковата корозия се характеризира с “*питингов фактор*”, който се изчислява като отношение на максималната дълбочина на питинга към средната дълбочина на разрушаване, изразена в mm/y .

§ *Избирателна корозия* – засяга компоненти на твърдия разтвор или структурни съставлящи на сплавта. Типични примери за този вид корозия са обезцинковането на месинги и графитизацията на чугуни.

§ *Междукристална корозия* – това е локално корозионно разрушаване по границите на кристалните зърна на метала. Корозията протича бързо и води до загуба на якостта и пластичността. Склонни към междукристална корозия са аустенитни неръждаеми стомани от типа 18-8 и дуралуминий, когато са били подложени на неправилна термообработка.

§ *Напукване*. Когато металната конструкция се експлоатира при постоянни напрежения на опън в специфични корозионни среди, се наблюдава *корозионно напукване под напрежение (KPH, SCC)*. Напукване на метала под действие на периодични или знакопроменливи напрежения се нарича *корозионна умора*.

2.2. Химична корозия

В зависимост от механизма, по който протичат корозионните процеси, се различават два вида корозия – *химична* и *електрохимична*. Химичната корозия представлява непосредствено окислително-редукционно взаимодействие на метала със средата, което не е съпроводено с протичането на електричен ток. Корозията протича по химичен механизъм когато корозионната среда не провежда електрическия ток, а именно:

- в среда на сухи газове (продукти на горенето, амоняк и др.);
- в неелектролити (бензини, минерални масла, органични разтворители и др.)

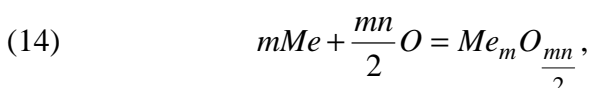
Важен за практиката вид корозия, която протича по химичен механизъм, е *газовата корозия*. С това понятие се назовава високотемпературното окисление на металите. Наблюдава се в среди на металургичното производство (при леене, горещо валцоване, коване и др.), при термообработването на металите, в горивната камера на двигателите с вътрешно горене, в пещи, химични производства и др..

Химичната корозия има две характерни особености:

1. Тя представлява хетерогенна химична реакция. По своята същност това е оксиредукция, която протича на границата на две фази, две среди: металът винаги е твърда фаза, а корозионната среда газ или течност.

2. Продуктите на корозия остават на повърхността на метала и образуват слой, който за различните метали има различна дебелина. От свойствата на този слой зависи по-нататъшното развитие на процеса във времето.

При взаимодействие с кислорода или с други окислителни металите се покриват с оксиден слой или с друго съединение. Уравнението в общ вид, отразяващо химичния механизъм на корозия в най-често срещания случай, когато окислителят е кислород, е следното:



където Me – химичния знак на кородиращия метал;

m – броят на металните атоми в химичната формула на оксида;

n – степента на окисление на метала в този оксид.

2.3. Електрохимична корозия

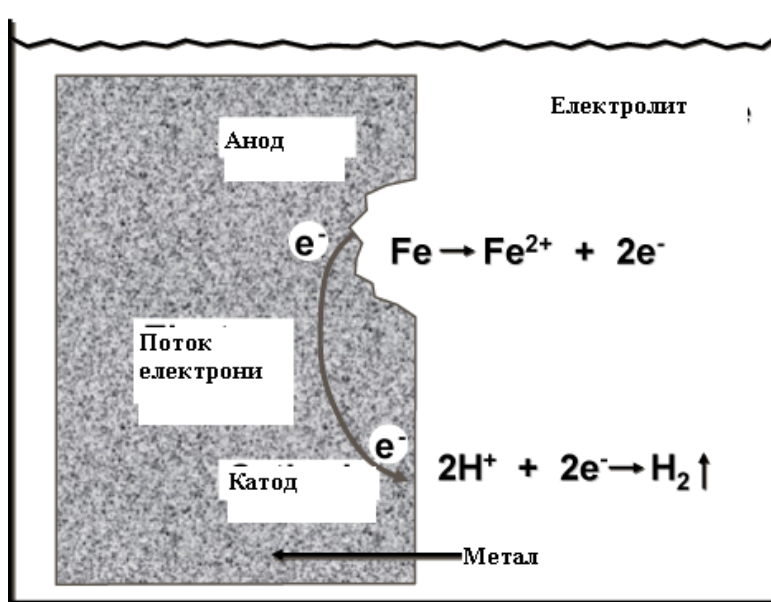
Корозията протича по електрохимичен механизъм в електролитна среда (атмосферата, почвата, природни води). Електрохимична корозия е свързана с протичане на електричен ток, при което йонизацията на метала и редукцията на окислителния компонент на корозионната среда могат да бъдат териториално разделени. Електрохимичната корозия се отличава със следните характерни особености:

1. Взаимодействието на метала със средата се разделя на два едновременно протичащи процеса – аноден и катоден. Анодният процес се състои в окисление на метала, което в общ вид, за произволен метал, се изразява с уравнението:

$Me - ne^- \rightarrow Me^{n+}$. Получените метални йони преминават в разтвора, а на повърхността на метала остава съответно количество свободни електрони. На катода тези електрони се присъединяват от йони или молекули, които при това се редуцират. Веществото, чиито молекули или йони присъединяват отделените при анодният процес електрони, се нарича *деполяризатор*. Най-често ролята на деполяризатор изпълняват водородните йони (в кисели среди) или молекулите кислород (при корозия в атмосферата и в природни води).

Уравнението, което представя корозията при участието на водородни йони в катодната реакция е: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$. При корозията в киселини се отделя газ водород.

Катодната реакция с участието на кислород е следната: $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$.



Фигура 8 Схема на корозионен галваничен елемент

2. Друга особеност на електрохимичната корозия е, че окислението на метала (анодният процес) и редукцията на окислителния компонент на средата (катодният процес) могат да протичат териториално разделени, на различни участъци от повърхността на метала. Това при електрохимичния механизъм е възможно, защото електропроводим е не само металът, но и корозионната среда. Разрушаването на метала се дължи на работата на корозионния галваничен елемент, възникването на който е представено схематично на Фиг. 8. Металът се руши където са локализираны анодните участъци. На катодните участъци се извършва редукция на йоните или молекулите на деполяризатора, но в нея не участва металът.

Електрохимичната корозия се обяснява с нееднородността на метала или на физическите условия. Причини за нееднородността на металната фаза могат да бъдат:

- 1) Наличие на метални или неметални (но електропроводими) включения. Включенията с по-положителен електроден потенциал се явяват катодни участъци;
- 2) Наличие на граници на кристалните зърна. Обикновено границата е анод;
- 3) Анизотропия на кристалите на метала;

4) Неоднородност на покривките на повърхността на метала. Участъците, непокрити с окисен слой са аноди. Особено вредни са рохкави, неплътни слоеве от корозионни продукти, каквато е ръждата. Участъците под ръждата обикновено са аноди;

5) Неоднородност на деформациите и вътрешните напрежения в метала.

Скоростта на електрохимична корозия зависи от следните фактори:

A. Природата на метала. Този фактор се свързва с мястото на метала в електрохимичния ред на напреженията. По-лесно кородират активните метали (Zn, Fe), които се намират наляво в реда; металите, които се намират в края на реда, практически не кородират (Au, Pt). Йоните на златото и платината в техните съединения са склонни спонтанно да се редуцират до чист метал, което обяснява намирането на простите вещества на двата елемента в метално (самородно) състояние в земната кора. Други метали имат естествена ниска скорост на взаимодействие, въпреки че, тяхната корозия е термодинамично обусловена. Типичен метал от тази група е алуминият, но също така тук могат да се причислят цинкът, магнезият и кадмият.

B. Чистотата на метала. Химически чистите метали практически не кородират.

C. Състоянието на повърхността на метала. Гладката, фино обработена повърхност повишава корозионната устойчивост. И обратно: при груба, неравна повърхност корозионната устойчивост се понижава. Обясненията са няколко:

При грубо обработване се повишава истинската повърхност, а корозията е хетерогенен процес.

При грубо обработване се затруднява формирането на еднородни защитни слоеве; Върху грапавата повърхност нараства вероятността за кондензация на водните пари при атмосферна корозия.

D. Характерът на получената при корозията покривка върху метала. Защитни свойства могат да имат само непрекъснатите (без пори) оксидни филми върху метала.

Условието за непрекъснатост:

$$(15) \quad 2,5 \geq \frac{V_{ок}}{V_{Me}} \geq 1, \text{ където}$$

$V_{ок}$ - специфичен обем на металния оксид;

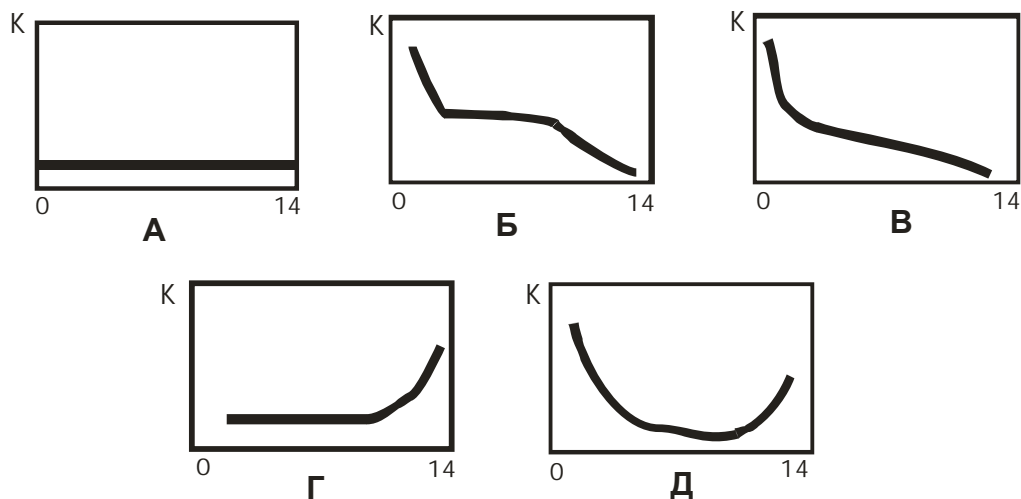
V_{Me} - специфичен обем на метала, от който се образува оксида.

Хидратираният железен оксид, който наричаме *ръжда*, продължава да взаимодейства с въздуха и влагата, като по този начин корозията на стоманата продължава независимо от съществуването на повърхността на слой от корозионни продукти. Корозията продължава до пълно разрушаване на метала. Корозията на алуминия се различава от тази на стоманата и чугуна по това, че диалуминиевият триоксид образува на повърхността на метала непрекъснат, защитен, устойчив, макар и тънък оксиден филм. Корозионната устойчивост на неръждаемите стомани по подобен начин се дължи на образуването на пасивиращ слой, съдържащ главно дихромов триоксид. Устойчивостта на цинка и оловото в някои корозионни среди се обезпечава главно от покривки от вторични корозионни продукти.

Е. Присъствие в корозионната среда на инхибитори, пасиватори и активатори на корозията. Тези вещества влияят върху скоростта на корозионния процес. Инхибиторите, внесени в средата в малки концентрации, значително намаляват скоростта на корозия на метала. Пасиваторите представляват неорганични вещества с окислително действие (например хромати или нитрити), които изместват корозионния потенциал в положителна посока. Присъствието на активатори в корозионната среда води до увеличаване на скоростта на корозия. Активиращо действие имат хлоридните йони и, в по-малка степен, останалите халогени, които нарушават пасивността или пречат на възникването на пасивен слой върху желязото, хрома и неръждаемите стомани.

Ф. Разлика в концентрациите на деполяризатора или пасиватора. При наличие на неравномерен по дебелина слой електролит върху металната повърхност се образува галваничен елемент на диференциална аерация. Участъкът, където концентрацията на кислород (респ. аерацията) е по-голяма се превръща в катод. Участъкът, до който достъпът на кислород е ограничен, става анод.

Г. pH на средата. При електрохимичната корозия pH на средата е съществен външен фактор. Влиянието му е тясно свързано с вида, природата на метала. Различават се няколко случая:



Фигура 9 Зависимости на скоростта на корозия от рН за различни метали

Незначителна скорост на корозия, която не зависи от рН на средата (Фиг.9 а). Това е характерно за благородните метали *Au, Ag, Pt, Pd*.

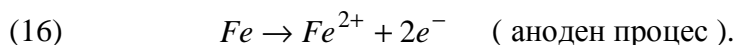
Зависимостта на Фиг. 9б се отнася за желязото - висока скорост на корозия в кисели среди, недостатъчна устойчивост в неутрални и незначителна корозия в алкални среди. Зависимостта на Фигура 9в се отнася за металите никел, кобалт, кадмий. Оксидите и хидроксидите на тези метали имат основен характер и отложени върху повърхността на метала те обуславят неговата устойчивост в неутрални и алкални среди.

Зависимостта на Фигура 9г се отнася за металите *Mo* и *W*, за които е характерен киселинен характер на оксидите и хидроксидите. Наблюдава се ниска скорост на корозия в кисели среди и висока – в разтвори с основен характер.

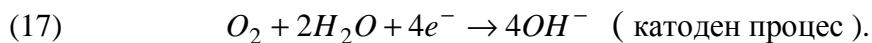
Амфотерните метали (*Al, Zn, Sn*) се разтварят както в кисели, така и в среди с основен характер (Фигура 9д) поради свойствата на оксидите и хидроксидите на повърхността им. Тези метали имат ниска скорост на корозия само в неутрални разтвори.

2.4. Корозия на стомана и чугун в природни води

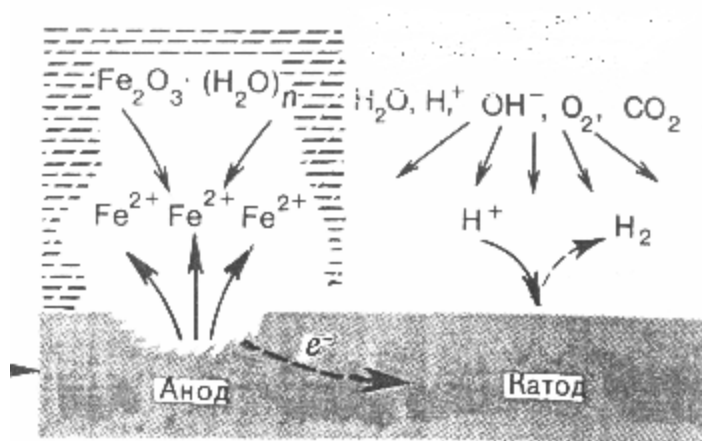
При електрохимичната корозия на желязовъглеродните сплави желязото се окислява до $Fe(II)$:



Кислородът от водата е най-често деполяризаторът, който присъединява отделените електрони:

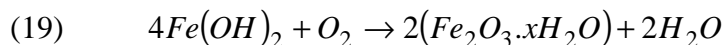
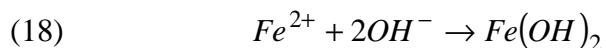


Тъй като скоростта на окислението (Уравн.16) в повечето среди е много голяма, корозията на желязовъглеродните сплави обикновено се лимитира от катодната реакция, която като правило е значително по-бавна. На Фигура 10 е показана схематично електрохимичната корозия на желязо и неговите сплави.



Фигура 10 Схема на електрохимична корозия на желязовъглеродни сплави

Ръждата се образува при корозията на железните сплави (стомани и чугуни) в присъствието на кислород и влага и като съединение, получено по този начин, представлява смес от оксиди и хидроксиди. Хидроксидните йони (Уравн.17), които са първичен катоден корозионен продукт, взаимодействат с железните йони Fe^{2+} и с нови количества кислород. Продуктите на тази хидратация търпят промяна, но процесите най-общо могат да бъдат представени така:



Образува се и смесен оксид $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ с черен цвят. В резултат на тези процеси люспите ръжда, които можем да наблюдаваме, обикновено се състоят от три слоя оксиди на желязото с различна степен на окисление.

При обикновена температура във вода с неутрален, а също така слабокисел и слабоалкален характер, забележима корозия на желязото има само в присъствие на разтворен кислород.



Фигура 11. Зависимост на скоростта на корозия на въглеродна стомана от концентрацията на разтворен кислород в деминерализирана вода

До концентрация, отговаряща на насищане на водата с въздух (Фиг. 11), скоростта на корозия нараства линейно до максимална стойност $6,5 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$. При повишени налягания се наблюдава намаляване на скоростта на корозия, което се свързва с пасивиране на металната повърхност - изграждане на филм от оксиди и хидроксиди на желязото, които притежават защитно действие.

Повишаването на температурата води до увеличаване на скоростта на корозия на желязовъглеродните сплави във водни среди. В най-често срещания в практиката случай, когато корозията се определя от дифузията, за определена, непроменяща се концентрация на кислорода скоростта на корозия приблизително се удвоява на всеки 30°C повишение на температурата.

Опитът показва, че когато във водна среда желязото е в контакт с по-благороден метал, например мед, дълбочината на корозионните поражения на желязото се увеличава. От важно значение са електропроводимостта на средата и геометрията на системата. В мека изворна вода разстояние между медния и железния електроди, на което се проявява галваничния контакт е 5mm , докато в морска вода то може да достигне няколко десетки сантиметра. Това разстояние е по-голямо при по-голяма

разлика между потенциалите на катода и анода. Добавките в нисколегираните стомани не оказват забележима влияние върху скоростта на обща корозия във вода и в почвата, но съставът на стоманата играе голяма роля при определяне на корозионната устойчивост при галванични контакти. В морска вода въглеродна и нисколегирана стомана, взети поотделно, кородират с еднаква скорост, но при контакт скоростта на корозия на въглеродната стомана нараства. В среди с по-голяма електропроводимост трябва да се отчита поведението на чугуна. Отначало неговият потенциал се отличава малко от този на въглеродната стомана. В процеса на корозия обаче, особено в случай на графитизация, чугунът може да стане катод по отношение на нисколегирана и въглеродна стомана.

В отсъствие на влага във въздуха желязото кородира с незначителна скорост. Но атмосферната корозия зависи от съдържанието не само на влага, но и на прах и газообразни примеси, които благоприятстват кондензацията на повърхността на метала. По механизъм атмосферната корозия е електрохимична, защото на повърхността на металната конструкция винаги има слой влага. Във всички атмосфери (селска, морска, промишлена), с изключение на особено агресивните, средната скорост на корозия на желязовъглеродните сплави е по-ниска, отколкото в природни води и в почвата.

2.5. Защита от корозия посредством нанасяне на метални покрития

За намаляване на загубите от корозия се прилагат разнообразни методи за антикорозионна защита. Борбата с корозията започва още на стадия на проектиране на изделията с подбора на подходящ корозионноустойчив конструкционен материал. В случаите, когато използването на такъв материал е нецелесъобразно от технологична или икономическа гледна точка, се прилага съответен метод за защита. Той трябва да се подбере, като се отчитат отнасянията, свойствата на метала и механизма на корозионния процес. Най-разпространените в практиката методи за защита от корозия се състоят в нанасянето на метални и неметални *защитни покрития*. Ефективен метод е *електрохимичната защита* с трите начина за нейното прилагане – катодна защита с външен ток, протекторна и анодна защита. Корозионната активност на голям брой среди може да бъде намалена посредством *дезактивираща обработка* или като се добавят *инхибитори на корозията* към тях. Целта на прилагането на антикорозионна защита във всички случаи е ограничаването на този нежелан, но термодинамично обусловен за техническите метали процес.

Металните покрития се прилагат широко в антикорозионната практика. Основните методи, по които се нанасят са: галваничен, горещ (потопяне в стопилка на покриващия метал), метализация чрез разпрашаване, термодифузионен, плакиране и др.. По галваничния метод се нанасят почти всички метали, например цинкови, никелови, калаени, кадмиеви, медни, хромови покрития, както и сплавни покрития. Основният процес, при който се нанасят галваничните покрития, е електролиза във водни разтвори на соли на отлагащия се метал. Покритието се получава на катода, непосредствено върху изделието, в резултат на катодна редукция на йоните на отлагащия се метал. Предимство на метода е възможността за нанасяне на тънки, със зададена дебелина покрития.

Чрез потопяне в стопилка на покриващия метал (горещи покрития) върху стована и чугун се нанасят метали със сравнително ниски температури на топене – цинк, калай, алуминий. Получава се междинен слой от интерметални съединения на желязото, който осигурява добро сцепление на покритието с изделието. Недостатък на метода е, че се получават неравномерни по дебелина покрития, особено по вътрешната повърхност на изделията. (например тръби). Горещото цинково покритие има висока корозионна устойчивост във води, особено в морска вода. При метализацията металът се разпрашава при висока температура и под действие на състен въздух се нанася, вбива в повърхността на изделието. За нанасяне на покритието се използват пистолети-метализатори и се изисква предварителна абразивоструйна подготовка на повърхността, което определя сравнително големите разходи при прилагането на метода.

Чрез термодифузионния метод се нанасят цинкови, хромови, алуминиеви и силициеви покрития. При високата температура дифузията на атомите на метала се ускорява, в резултат на което се получава покритието и то представлява разтвор, наситен слой на покривния метал в основния.

Посредством плакиране (термомеханичен метод) се получават биметални листи и изделия, като въглеродни стомани се покриват с мед, месинги или неръждаеми стомани. Плакирането най-често се състои в съвместно горещо валцоване на листи от двата метала. Отново се наблюдава дифузия на двата метала под действие на високата температура и налягане.

Те изолират метала от агресивната корозионна среда и така намаляват забележимо скоростта на корозия. От голямо значение е *подготовката на металната повърхност* преди нанасянето на покрития. Тя трябва да бъде почистена от ръжда, обгар, оксиди, мазнини и др.. Само тогава е възможно нанасянето на покритие с добро сцепление към повърхността и с добри защитни свойства. Обгарът,

грапавините и ръждата се почистват механично с метални четки или абразивноструйна обработка. Мазнините и маслата се отстраняват в органични разтворители (бензин, трихлоретилен, етилов спирт и др.) или в алкални разтвори, съдържащи повърхностно-активни вещества. Посредством байцване в разтвори на киселини (сярна и солна киселина за изделията от черни метали) се отстраняват оксидите и тънки слоеве от корозионни продукти, получени най-често по време на междуоперационен престой.

Независимо от метода на нанасяне и вида на метала, по механизъм на защитно действие покритията се делят на *анодни* (протекторни) и *катодни* (корозионноустойчиви). Анодни са цинковите и кадмиевите покрития върху стомана, а в определени среди също и калаените и алуминиеви покрития. Анодни се наричат покритията от метали, които са по-отрицателни в реда на напреженията от основния метал. При нарушаване на покритието корозионният ток в електролита протича по такъв начин, че основният метал под покритието се оказва катодно поляризиран, защитен. Продължителността на защитно действие се определя от дебелината на анодното покритие.

В случая на катодно покритие при нарушаването му възниква корозионен ток с такава посока, че се усилва корозията на основния метал. Това са покрития от метали, които са по-положителни от основния. От изключителна важност е тези покрития да са с по-малко пори, което се постига чрез увеличаване на дебелината или нанасяне на многослойни покрития. Катодни са покритията от никел, мед, хром върху стомана.

2.5.1. Поцинковане

Поцинковането е един от най-разпространените методи за защита от корозия на черни метали, предимно на стомани. Извършва се най-често по горещ и галваничен метод. Галваничните цинкови покрития имат по-голяма пластичност от горещите, при които се получават крехки интерметални съединения. Цинкът не само изолира стоманата от средата, но и като по-отрицателен метал в галваничната двойка желязо-цинк, изпълнява ролята на анод и предпазва желязото от корозия. Цинковото покритие е устойчиво в селска и морска атмосфера и е изключително ефективно в морска вода. Протекторното действие на това типично анодно покритие се усилва многократно с увеличаване на електропроводимостта на средата.

За галванично поцинковане се прилагат прости кисели (сярнокисели, хлоридни, борфлуоридни) и сложни комплексни електролити (цианидни, пироосфатни,

амиакатни). Киселите сулфатни електролити се използват за поцинковане на изделия с проста форма, тъй като тези електролити нямат добра разсейваща способност. Съставът на такъв електролит за блестящо поцинковане, който се прилага в галванични вани и барабани е следният:

Цинков сулфат	$ZnSO_4$	215 – 340 g / l
Алуминиев сулфат	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30 g / l
Натриев сулфат	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	50 – 160 g / l
Нафталиндисулфонова киселина		2 – 3 g / l
Температура		18 – 25° C
Катодна плътност на тока		3 – 8 A / dm ²

С този електролит се работи при разбъркване. Покритие с дебелина 30 *mm* се отлага за 35 min при използваемост на тока 95-98%. За приготвянето на киселата електролитна баня всеки от компонентите се разтваря поотделно, след което се смесват в общата вана. Трудности могат да се появят при приготвянето и прибавянето на нафталиндисулфовата киселина, за което е необходимо нагриване и продължително разбъркване в 8 – 10 часа. Ако се спазва технологичния режим се получават светлосиви покрития, полублестящи. Натрупването на железни соли над 0,5 – 0,8 g / l води до поява на тъмно, гъбесто покритие. Поддържането на по-висока от зададената плътност на тока води до образуването на дендрити, а неравномерното покриване на детайлите е показател за ниска концентрация на цинкови йони в разтвора и лоша разсейваща способност. *Цинкалкалните електролити* се употребяват за поцинковане на предмети със сложна конструкция и профилирани повърхности. Дават по-светли и по-твърди декоративни покрития с матов метален блясък. Съставът на такъв електролит е следният:

Цинков оксид	ZnO	40 – 42 g / l
Натриев цианид	$NaCN$	85 g / l
Натриев хидроксид	$NaOH$	40 – 60 g / l
Температура		25 – 40° C
Плътност на тока		1,5 – 2,5 A / dm ²

В този електролит се съдържат комплексни, а не прости цинкови йони, което обуславя ниска концентрация на последните в разтвора и голям запас от лесно

дисоцииращи се комплексни съединения и е причина да се получават ситнокристални покрития, с добър външен вид. По време на електролизата разтворът променя своя състав, което налага коригиране на електролита чрез прибавяне на натриев цианид и натриев хидроксид, съобразно данните от анализа.

2.5.2. Помедняване

Медните покрития се използват като подслоя под защитно-декоративни покрития от никел и хром върху стомана; като основно покритие за улесняване на запояването; за изготвяне на печатни схеми; за нарастване на типографски валци за дълбок печат; в галванопластиката за изработване на детайли със сложен профил; като покритие върху стоманена тел за електрически кабели с висока якост. Сярнокиселият електролит за помедняване, независимо че е най-старият електролит в галванотехниката, и понастоящем се прилага в промишлеността. По-късно са се появили цианидни електролити, а в последно време са разработени разнообразни кисели и слабоалкални електролити.

Съставът на сярнокиселия електролит е извънредно прост – в него влизат само два компонента: меден сулфат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и сярна киселина H_2SO_4 . Медният сулфат е източник на медни йони, а сярната киселина служи да предотвратява хидролизата и за увеличаване на електропроводимостта на разтвора. Понякога се използват органични добавки за получаване на ситнокристално покритие. Класическата рецепта на сярнокиселата вана е следната:

Меден сулфат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200 – 250 g / l

Сярна киселина H_2SO_4 50 – 70 g / l

Разтворимостта на медния сулфат намалява с увеличаване на концентрацията на сярната киселина. Следователно рецептата на киселата медна вана трябва да се разглежда не като граници, в които варират компонентите, а като две самостоятелни рецепти:

200 g / l меден сулфат и 70 g / l киселина, или

250 g / l меден сулфат и 50 g / l сярна киселина.

При $25^\circ C$ ваната допуска да се работи при катодна плътност на тока до $3 A / dm^2$.

При повишаване на температурата до $35 - 40^\circ C$ и интензивно разбъркване плътността на тока може да се повиши до $5 A / dm^2$.

2.5.3. Никелиране

Никелирането се прилага както за защита от корозия, така и с декоративна цел в автомобилостроенето, за оптически уреди, медицински инструменти, електротехнически изделия за бита. Никеловите покрития се отличават със своя хубав, сребристобял цвят, с твърдост и добра полируемост. Те са устойчиви в атмосферата, в алкални основи, в разредени неокислително действащи неорганични и органични киселини. В галванична двойка с желязото никелът проявява по-положителен потенциал, поради което защитава стоманите само ако е във вид на дебел и плътен слой. Тъй като електролизно отложеният никел има значителна пористост, за защита на стомана и стоманени изделия е необходимо да има един или няколко междинни подслоя от друг метал, най-често мед или месинг. В практиката се използват многослойните системи: мед-никел, никел-мед-никел, мед-никел-хром.

Дебелината на никеловите покрития се определя според условията на експлоатация: за изделия в закрити помещения $8-13\text{ mm}$; вън от помещения - 25 mm ; за тежки условия – до 40 mm .

Като електролити за никелиране най-широко приложение са намерили киселите, които съдържат никеловите соли никелов сулфат, никелов дихлорид, борфлуорид и никелов сулфаминат. Сулфатен електролит за никелиране има следният състав:

Никелов сулфат	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200 g / l
Натриев сулфат	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40 g / l
Борна киселина	H_3BO_3	20 g / l
Натриев хлорид	NaCl	5 g / l
Температура		$18-25^\circ\text{C}$
Плътност на тока		$0,8-1,0\text{ A} / \text{dm}^2$
Продължителност на процеса		20 – 30 min
Аноди		никел

Основен компонент на електролита е никеловият сулфат, който е източник на никеловите йони. Натриевият сулфат служи за повишаване на електропроводимостта на разтвора. Борната киселина е буферна добавка за поддържане на рН в интервала 5,1–5,8. Натриевият хлорид предотвратява пасивирането на никеловите аноди. Може да се използва органична добавка *нафталиндисулфонова киселина* за получаване на блестящо покритие.

От голямо значение за получаване на качествени никелови покрития е рН на средата. Посоченият интервал от оптимални стойности на рН допуска високи

концентрации на никеловите йони и интензивно водене на процеса. При рН над 6,3 около катода се образува хидроксид и покритието придобива тъмен цвят. При рН под 4,0 количеството на катодно отделения водород е значително, в резултат на което използваемостта на тока рязко спада и се влошава сцеплението на никела с подложката.

2.5.4. Хромиране

Хромът се отличава с много добър външен вид, стоманеносив цвят и синкав отенък. Хромът се пасивира и е устойчив в органични киселини, основи и серни съединения. Тъй като в промишлена атмосфера никеловите покрития потъмняват, в тези среди хромът се използва като последен, финишен слой на системите за защита от корозия на стоманени изделия. Хромът се полира до получаване на огледално гладка повърхност с висока отражателна способност и неговите покрития се използват като метални огледала и рефлектори.

Хромът се отличава с висока твърдост и изнosoустойчивост. Известни са технологии за т.нар. “твърдо хромиране”, които намират приложение за покриване и възстановяване на износени машинни детайли.

Технологиите на галванично хромиране се отличават от тези за отлагане на другите метални покрития. Различията се обуславят от изключително малката използваемост по ток – около 13%. Следователно при хромирането по-голямата част от тока се изразходва за странични процеси, главно отделяне на водород и като топлина. Отделяният се водород е причина за нарушаване на нормалната електрокристализация и с това се обяснява фината кристална структура на хромовите покрития. Наред със структурата, включеният в покритията водород изменя и физико-механичните им свойства. Тези покрития имат повишена твърдост, но са много крехки.

Друга особеност на хромирането е работата при много високи плътности на тока – до $80 A/dm^2$. Необходимостта от такива високи плътности на тока се налага от химичното естество на процесите на отлагане на хрома – последователна редукция на шествалентния хром до тривалентен и след това до елементарен хром.

Особеност на хромирането е употребата на неразтворими аноди, докато при другите технологии се работи с аноди от отлагащия се метал. Хромирането обикновено се извършва с оловни аноди. Използват се и трикомпонентни аноди 81-86% Pb, 4%Sb и 10-15% Sn. Необходимо е точно съблюдаване на съотношенията между електродните повърхности: тази на анода трябва да бъде по-голяма от повърхността на катода, за да се достигне необходимата катодна плътност на тока.

Като електролити за хромиране понастоящем се прилагат сулфатни, тетрахроматни и флуоридни. Съставът на един електролит е:

Хромов анхидрид	CrO_3	250 – 300 g / l
Стронциев сулфат	$SrSO_4$	6 g / l
Калиев силикофлуорид		20 g / l
Тривалентен хром	Cr^{3+}	3 – 10 g / l
Температура		55 – 65° C
Плътност на тока		40 – 70 A / dm ² .

Скоростта на отлагане от такъв електролит е 0,40 – 0,75 mm / min , при което се получава блестящо твърдо покритие от електролитен хром.

2. 6. Неметални покрития

Защитата от корозия чрез неметални покрития се осъществява посредством нанасянето на повърхността на изделията на материали, които имат свойството да образуват равномерно и плътно покритие, което прекратява контакта на метала с корозионната среда. За да изпълняват защитна си функция, тези покрития трябва да са устойчиви на въздух и на различни агресивни среди, да имат добра адхезия с метала, да са еластични, да са устойчиви на удар, износване, на ниски и високи температури. В зависимост от химичния характер на използваното покритие неметалните покрития се делят на неорганични и органични.

2.6.1. Неорганични неметални покрития

2.6.1.2. Емайлиране

Стъклоемайлите, наред с подобряване на външния вид, ефективно защитават металите от корозия в много среди. Емайлът представлява стъклена маса, смес от оксиди. Шихта във вид на прах се нанася върху подготвената повърхност на метала. Изделието се нагрява в пещ до температура, при която шихтата се размеква, разтапя и образува върху повърхността покритие с добро сцепление с основния метал. Могат да се нанесат няколко слоя покритие. Емайлиране се извършва главно на стомана, но някои емайли са пригодни за нанася върху чугун, други – върху алуминиеви сплави. Основен недостатък на метода е чувствителността на покритието на механични и термични удари, при които то се напуква.

2.6.1.2. Конверсионни покрития

Конверсионни покрития се наричат защитни покрития, които се получават в резултат на химична реакция непосредствено на повърхността на метала. Това са фосфатни, оксидни покрития; в частност към тях се отнася и оловният сулфат, който се образува при контакт на олово със сярна киселина и обуславя устойчивостта му в тази корозионна среда.

Фосфатни покрития върху стомана

Фосфатирането е обработване в студени или горещи разтвори на ортофосфати на мангана или цинка. ФАЦ-80К е състав за фосфатиране на база цинков фосфат; “Мажеф” и “Маплекс” – на база манганов фосфат. Извършва се реакция, при която непосредствено до стоманата се образува филм от порист фосфат на двувалентното желязо, а повърхностните слоеве съдържат преимуществено манганов фосфат.

Механизмът, по който фосфатните покрития защитават стоманата е механично екраниране. Поради тяхната пористост защитното им действие, особено в електролитна среда, е недостатъчно. Поради това фосфатните покрития най-често се прилагат за защита от атмосферна корозия и като основа под боя, защото осигуряват по-добро сцепление на боята със стоманата. Освен антикорозионна устойчивост, фосфатните покрития притежават и други, специфични свойства – антифрикционни (улеснява се изтеглянето на тел, изработването на безшевни тръби); електроизолационни свойства (използват се при трансформатори и електротехнически изделия).

Оксидни покрития

Ø Върху стомана – оксидирането се извършва чрез потапяне в концентрирани разтвори с окислително действие. Покритието се състои главно от магнетит (Fe_3O_4). Оксидното покритие има черен цвят и в зависимост от състава на разтвора може да бъде блестящо или матово. Оксидният филм върху стомана няма добри защитни свойства и не се използва самостоятелно за защита от корозия. При оксидиране в атмосфера на водна пара при температура около $600^{\circ}C$ наред с корозионната устойчивост се повишава и износоустойчивостта; по този начин се обработват режещи инструменти.

Ø Върху алуминий и алуминиеви сплави.

Корозионната устойчивост на алуминия и неговите сплави се определя от защитните свойства на оксидния филм Al_2O_3 . Дебелината на този филм е $0,005 - 0,02\text{ mm}$, когато той възниква естествено под действие на кислорода от въздуха. Оксидирането е процес, при който изкуствено се създава оксиден филм с

по-голяма дебелина - $5 - 20\text{mm}$. Оксидирането може да се извърши химично или електрохимично (тогава се нарича анодиране). Анодирането на алуминий се извършва в разтвори на сярна или оксалова киселина, като изделието се свързва с положителния полюс на източник на постоянен ток.

Оксидните покрития върху алуминий са оцветени и осигуряват не само добра защита от атмосферна корозия, но и се постига декоративна цел. Оксидното покритие върху алуминий е добра основа за следващо боядисване, което без специална подготовка на алуминия се осъществява трудно.

За химично оксидиране на алуминий и алуминиеви сплави може да се използва разтвор със следния състав:

Хромов анхидрид	CrO_3	$5 - 10\text{g/l}$
Фосфорна киселина	H_3PO_4	$40 - 60\text{g/l}$
Натриев флуорид	NaF	$3 - 5\text{g/l}$

Процесът се провежда при температура $15 - 30^\circ\text{C}$ в продължение на $5 - 20\text{min}$.

2.6.2. Органични неметални покрития

2.6.2.1. Лаковобояджийски покрития

Защитата от корозия чрез нанасяне на лаковобояджийски покрития е най-широко прилаганият метод. Той е ефективен когато корозията протича с кислородна деполяризация. Такива покрития се използват за защита от атмосферна корозия, както и в природни води (морска, речна, питейна). Много по-ограничено е приложението на лаковобояджийските покрития за защита от почвена корозия, а така също и в разтвори с киселинен и основен характер. Покритието е сравнително тънко и лесно се нарушава от силно агресивни вещества и абразивни материали.

Най-старата и най-обща класификация на лаковобояджийските материали е на непигментирани (безири и лакове) и пигментирани (бои, емайллакове, грундове, китове). Лаковобояджийските материали представляват сложни многокомпонентни системи, съставени от следните основни групи вещества:

§ Филмообразуващи (свързващи) вещества – природни или синтетични органични вещества, които след нанасяне под формата на разтвор или в течно състояние в тънък слой върху дадена основа и след изсъхване образуват плътен, еластичен, здраво свързан с основата и траен филм. Вида на филмообразуващото вещество определя свойствата и устойчивостта на лаковобояджийското покритие. Различаваме алкидни, винилови, хлоркаучукови, епоксидни, катранено-епоксидни, полиуретанови и други покрития.

§ Разтворители и разреждители – леднолетливи (изпаряващи се) на въздуха течни органични вещества. Предназначението им е да разтварят филмообразуващото вещество, да разреждат готовия материал, за да го приведат в състояние, при което е възможно нанасянето му.

§ Пигментите влизат в състава само на пигментираните лакови материали. Тяхното основно предназначение е да придадат на боята желаните цвят и покривност. Пигментите определят инхибиторните и антикорозионните свойства на лаковото покритие. Същевременно те оказват влияние и върху други свойства на материалите – повишават плътността и твърдостта на покритието. По-важните пигменти са титанвайс, цинквайс, оловен миниум, железен миниум, цинобър, сажда и др..

§ Пълнители – вещества, подобни на пигментите, но без изразени оцветяващи и покриващи свойства. Пълнителите, както и пигментите са инертни по отношение на филмообразуващите вещества и спрямо разтворителите.

§ Пластификатори – прибавят се само към някои лакови материали, за да придадат на покритието известна еластичност и мекота.

Особена група лаковобояджийски материали са *противообрастващите бои*. Те намират приложение за защита на подводната част и променливата водолиния на корпуса на морските кораби и съдържат в състава си биологично активни вещества, които подтискат активността на обрастателите, без да са отровни за рибите и топлокръвните животни. За ефективното действие на противообрастващите бои отровата им трябва да се разтваря със скорост, която да е достатъчна за поддържане на необходимата концентрация във водата, непосредствено до боядисаната повърхност. Равномерната скорост на разтваряне на отровата в продължение на дълго време от свойствата на филмообразуващото вещество, от обемната концентрация на токсичния компонент и от неговата разтворимост в морска вода. Ако в състава на противообрастващата боя участва купроокис, оптемалната скорост на разтваряне на медта от покритието е $8-12 \text{ mg/cm}^2$ за денонощие. В процеса на експлоатация разтварянето на отровата постепенно намалява.

2.6.2.2. Гумиране

Върху металната повърхност се нанася каучукова смес, която представлява разтвор на полимера в бензин или толуол. Към сместа се прибавя сяра, пълнители (сажда, креда, глина) и някои органични вещества, които служат за ускорители на вулканизацията. След това се провежда вулканизация, обикновено на горещо, като

се използва пара. Така върху металната повърхност се получава покритие от гума, което има химическа устойчивост. Вулканизация на студено се прилага за дребни и тънки изделия. Те за кратко време се обработват в разтвор на сяра в сяроръглерод.

2.6.3. Предварителна подготовка на металната повърхност преди нанасяне на покритие

От факторите, влияещи на срока на използване на лаковобояджийските покрития най-важен (по-важен дори от качеството на използваната боя) е добрата подготовка на металната повърхност. Предварителна подготовка е важна и за адхезията на металните покрития. Металната повърхност трябва да бъде чиста и суха, без корозионни продукти, масла и мазнини. За подготовка на повърхността на изделията се използват механични, химични и електрохимични методи.

2.6.3.1. Механична подготовка

Ø Абразивоструйно обработване (бластиране). Повърхността на изделието се подлага на действието на силна струя от абразивен материал, който се разпръсква от пистолети с използване на сгъстен въздух. Абразивен материал могат да бъдат корунд, медна шлака, кварцов пясък, стоманени дробинки, нарязана стоманена тел.

Ø Шлифование - операцията се изпълнява на специални машини, снабдени с въртящи се кръгове, върху които са нанесени абразивни материали.

Ø Полиране – отстраняване от повърхността на изделието и на най-малките неравности, получаване на блестяща, огледална повърхност. Върху полирана повърхност може да се нанесе блестящо защитно-декоративно метално покритие, тъй като покритието възпроизвежда структурата на основния метал.

5.2.2.2. Химични и електрохимични методи за подготовка на повърхността

Ø Обезмасляване – извършва се в алкални разтвори или в органични разтворители в зависимост от вида на замърсяването. Целта на обезмасляването е да се отстранят минерални масла, гresi, мазнини от растителен и животински произход.

Ø Байцване – процес на отстраняване на оксидите в разтвори на киселини и кисели соли. Този процес може да се извърши по химичен или електрохимичен път. По отношение на технологичната последователност байцването следва обезмасляването. За байцване на черни метали се използват разтвори на сярна, а напоследък на солна киселина. Задължително се добавя инхибитор – вещество, което пречи на разтварянето на основния метал.

5.2.3. Гумиране – върху металната повърхност се нанася каучукова смес, която представлява разтвор на полимера в бензин или толуол. Към сместа се прибавя сяра, пълнители (сажди, креда, глина) и някои органични вещества, които служат за ускорители на вулканизацията. След това се провежда вулканизация, обикновено на горещо, като се използва пара. Така върху металната повърхност се получава покритие от гума, което има химическа устойчивост. Вулканизация на студено се прилага за дребни и тънки изделия. Те за кратко време се обработват в разтвор на сяра в сяровъглерод.

2.7. Електрохимична защита

Електрохимичната защита е един от най-важните и ефективни методи за борба с корозията. Прилага се когато корозията протича по електрохимичен механизъм. Същността на метода се състои в привеждане и поддържане на защитаваната метална повърхност в такова енергетично състояние, при което окислението на метала е термодинамично невъзможно или силно намалено. С помощта на приложен външен ток корозията практически се свежда до нула и металната повърхност не се разрушава в агресивната среда в продължение на дълго време. В зависимост от начина, по който се поляризира защитаваната метална повърхност (катод или анод) се различават два вида електрохимична защита – *катодна* и *анодна*.

2.7.1. Катодна електрохимична защита

Катодната защита се прилага за защита от обща корозия на въглеродни стомани, месинги, олово в почвата и в природни води. С помощта на метода могат да се намалят загубите от междукристална корозия, корозионно напукване на неръждаеми стомани и ауминиеви сплави. Катодната защита е ефективна когато корозията протича с кислородна деполяризация и икономически изгодна при висока електропроводимост на корозионната среда. Поради това катодната защита се прилага за защита на корпуса на кораби в морска вода и на подземни съоръжения (газопроводи, топлопреносна мрежа, резервоари), а така също и за защита на топлообменно оборудване, заводска апаратура в контакт с природни води.

Принцип на действие

Нека да разгледаме отново поляризационната диаграма на медно-цинковия елемент (Фиг.1). При отворена верига не протича ток и на всеки от електродите се установява неговия равновесен потенциал. Подбирайки съответна стойност на

променливото съпротивление R , пропускаме ток във външната верига, в резултат на което се наблюдава явлението поляризация. При свързване на елемента на късо съединение токът е минимален. Ако, без да се прекъсва веригата, за сметка на външна поляризация, потенциалът на цинка се измести до потенциала на анода при отворена верига, то цинкът няма да кородира.

На повърхността на кородиращия метал действат локални галванични елементи. Когато металът се свърже с отрицателния полюс на източник на постоянен ток и с помощта на спомагателен електрод се пропусне ток през повърхността на метала, външният ток предизвиква поляризация. При достатъчно висока плътност на външния ток повърхността на метала е екипотенциална (с еднакъв потенциал), локалният корозионен ток не протича, няма условия за преход на метални йони в разтвора – анодното окисление е прекратено.

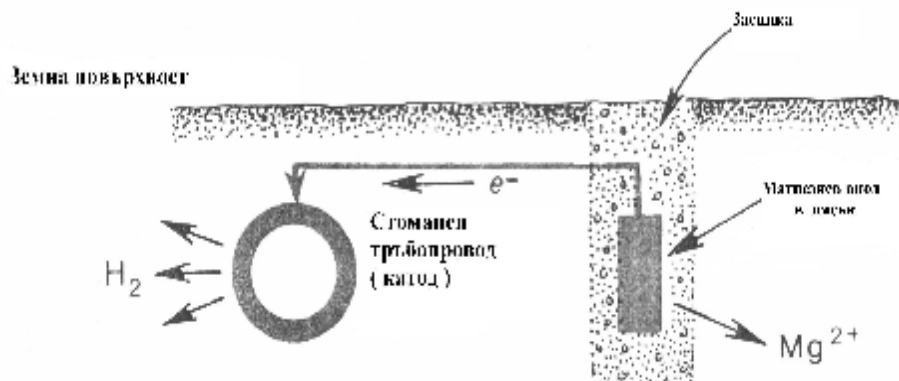
Начини на прилагане на катодната електрохимична защита

Чрез прилагане на външен ток или чрез присъединяване на по-добър анод – *протектор*.

Катодната защита с външен ток е единственият метод, с помощта на който скоростта на защитаваното съоръжение може да бъде намалена до нула. За прилагането и са необходими източник на постоянен ток и спомагателен анод. Защитаваното съоръжение се свързва с отрицателния полюс на източника на ток; към положителния полюс се свързва спомагателен анод. При защита на съоръжения в почвата анодите са най-често от графит. В морска вода се прилагат аноди от оловни сплави или много по-ефективните, но скъпи аноди от платиниран титан.

Протекторната защита не изисква наличие на източник на ток, а присъединяване към съоръжението на по-активен метал (протектор, наричан още жертвен анод), върху който се съсредоточава анодния процес. Протекторите се сменят след изтичане на срока, за който е изчислено разтварянето им.

На Фигура 12 е показана принципна схема на протекторна защита на подземен тръбопровод.



Фигура 12 Протекторна защита с магнезиев протектор на подземен тръбопровод

Като протектори се използват метали с отрицателен електроден потенциал – сплави на цинка, на алуминия и на магнезия. Всеки от тези метали има недостатъци при използването му, поради което не се използва в чист вид, а се създават протекторни сплави на основата на всеки от изброените метали. От тях магнезият е с най-отрицателна стойност на потенциала, но е неприложим на обекти, където има условия за образуване на пожароопасни смеси. Магнезиеви протектори се прилагат за защита от корозия на водосъдържателите на домакинските бойлери. В прясна вода, която има сравнително малка електропроводимост, само значителната потенциална разлика на двойката магнезий-стомана осигурява надеждна катодна защита на водосъдържателя. Недостатък на цинка като протекторен материал е образуването на неразтворими вторични корозионни продукти на повърхността, което води до прекратяване на разтворянето. Особеност на алуминия е склонността му да се пасивира. Изброените недостатъци се преодоляват чрез сплавяне на металите с подходящи елементи. Протекторни сплави на основата на цинка и алуминия се прилагат широко за защита на корпусите на морските кораби и са задължителна част от антикорозионната защита, която се осигурява при проектирането на кораби и други морски съоръжения (нефтени платформи, плаващи докове).

Като *критерий за степента на защита* служи потенциалът на защитаваната конструкция. Оптимална катодна защита се постига, когато конструкцията е поляризирана до потенциала на анодните участъци в отсъствие на ток. За стомана той е (-0,85V) спрямо наситен медно-сулфатен електрод.

В повечето случаи при катодна защита с използването на външен ток или на протектори е целесъобразно едновременно да се прилагат и изолационни покрития (лаковобояджийски). Такава комбинирана защита е необходима, тъй като при продължителна експлоатация пористостта на покритията се увеличава и посредством катодна поляризация може да бъдат намалени галваничните ефекти, които водят до разрушаването на основния метал.

2.7.2. Анодната защита се осъществява като защитаваното съоръжение се присъединява към положителния полюс на източник на постоянен ток; отрицателният полюс се свързва със спомагателен електрод. Анодната защита може да се приложи само за метали (желязо и неръждаеми стомани), които лесно се пасивират и пасивното състояние може да се поддържа с достатъчно ниски плътности на тока. Корозионната среда е с окислително действие. За анодната защита, за разлика от катодната, е характерно, че скоростта на корозия, макар и малка, не пада до нула. Анодната защита изисква по-прецизно поддържане на потенциала на защитаваната конструкция в зададените граници. Анодната защита е намерила приложение при транспортиране на сярна киселина; за защита на стоманена апаратура при производството на торове, съдържащи амониев нитрат.

2.8. Защита от корозия посредством обработване на корозионната среда

Намаляване на съдържанието на разтворен кислород представлява ефективен практически начин да се предотврати корозията предимно на стомана, а също така и на месинг, цинк и олово в природни води. Разтвореният кислород се отстранява от водата при процесите термична деаерация или химична деаерация. При контакта на водата с пара при термичната деаерация намалява разтворимостта и се отделя разтвореният кислород. При химичната деаерация на промишлени води те се обработват с реагенти натриев сулфит или хидразин, които свързват разтворения във водата кислород.

Дезактивиращата обработка на средата може да се извърши и чрез въвеждане на инхибитори на корозията. Инхибиторите са вещества, които прибавени към корозионната среда в малки количества, намаляват забележимо скоростта на

корозия. Действието на инхибиторите е специфично, всеки от тях е ефективен само за определен метал в конкретна корозионна среда. От икономическа гледна точка инхибитори се внасят само в затворени системи с малък обем или обновяване на разтвора (водни охладителни системи, контейнери за превоз на метални изделия). Ефективността на инхибиторите се характеризира със степента на защита Z .

$$(20) \quad Z = \frac{K_o - K_i}{K_o} 100, \%$$

където K_o и K_i са скоростите на корозия без инхибитор и в присъствие на инхибитор в средата.

Широко се прилагат инхибитори за кисели среди в процесите на киселинно байцване на металите и при обработването на топлообменна апаратура за отстраняване на накип. Тези инхибитори затрудняват в по-голяма степен протичането на катодната реакция (катодни инхибитори) и най-често са органични вещества от групата на амините, а също така меркаптани или други тиосъединения. Механизмът, по който органичните инхибитори затрудняват корозионния процес, включва адсорбция на повърхността на метала и/или повишаване на водородното свръхнапрежение (при корозия в кисели среди).

Като инхибитори във вода и водни разтвори се прилагат пасиватори (хромати, нитрити, бихромати) и филмообразуващи вещества (полифосфати, силикати). Най-ефективни в своето инхибиторно действие са съединенията на шествалентния хром, но поради изключително високата им токсичност, приложението им се ограничава в затворени системи с техническо предназначение. Прилагането на фосфати и полифосфати създава екологични проблеми при изхвърлянето на отпадъчни води в природните водни басейни. В областта на защита на водните системи (топлофикационни, охлаждащи) от корозия се търсят нови, нетоксични инхибитори.

Инхибитори се прилагат и за защита от атмосферна корозия. Както беше посочено, тя протича по електрохимичен механизъм, поради наличието на повърхността на метала на тънък, добре аериран слой влага, в който се разтварят агресивните газове от атмосферата. В този случай се използват контактни инхибитори, които или се нанасят непосредствено върху метала, или с тях се напояват опаковъчни хартии. Летливи инхибитори, които притежават висок парен натиск, се използват като ефективно антикорозионно средство за защита на детайли, машини, електронна апаратура и др. при съхранение и транспорт. Като

инхибитори се използват органични съединения с висок парен натиск, които насищат с парите си малък обем, в който се намират металните изделия.

Литература

1. Лазаров Д. Неорганична химия, Университетско издателство “Св.Климент Охридски”, София, 1993
2. Петров Хр., Химия / Учебник за студенти ТУ- София/, 2003
3. Генов Л., Манева-Петрова М. Обща и неорганична химия, Техника, София, 1985
4. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия, Мир, М., 1979
5. Райчев Р. Корозия и защита на материалите, Издателство Нови знания, София, 2006
6. Прикладная электрохимия, Под ред.Н.Т.Кудрявцева, Химия, Москва, 1975
7. Йонова Д., Русева Н. Ръководство за лабораторни упражнения по химия, Издадено от ТУ- Варна, 2006
8. Дуков Ив. Химични изчисления, Мартилен, София, 1993