

Лекция № 21

Коррозия металлов

Основные понятия: коррозия, коррозионная среда, механизмы коррозии, коррозия химическая и электрохимическая, коррозионный гальванический элемент, катодный, анодный и смешанный контроль коррозии, перенапряжение выделения продуктов коррозии, деполяризаторы, пассивация металлов, анодные и катодные покрытия, электрохимическая защита – протекторная и катодная.

Перечень умений: классифицировать процессы коррозии по их видам, записывать электронные уравнения электродных процессов и суммарное уравнение коррозии, составлять схему коррозионного гальванического элемента, составлять схемы защиты металла от коррозии.

Коррозия – самопроизвольное разрушение металлов в результате их окислительно-восстановительного взаимодействия с окружающей средой.

В процессах коррозии восстановителем выступает металл, а окислителем – вещества из окружающей среды. Коррозия является гетерогенным процессом, протекающим на поверхности металла.

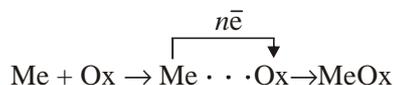
Процессы коррозии классифицируют по различным признакам:

а) по геометрической картине разрушения металла: равномерная, пятнистая, точечная, питтинг, межкристаллитная, растрескивающая;

б) по внешним условиям протекания: коррозия в сухих газах, атмосферная, почвенная (грунтовая), коррозия под действием блуждающих токов;

в) по физико-химическому механизму: химическая и электрохимическая.

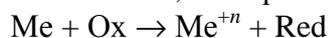
Химическая коррозия – процесс, в котором полуреакции окисления металла и восстановления окислителя происходят одновременно (при перескоке каждого отдельного электрона) и пространственно не разделены. Схематически это можно показать следующим образом



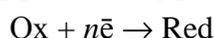
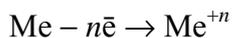
Коррозия такого типа протекает, например, в сухих газах, в которых наиболее распространенными агрессивными агентами являются O_2 , Cl_2 , SO_2 и SO_3 , NO и NO_2 , H_2S и другие. Движущей силой процесса коррозии – как и любой химической реакции при постоянных p и T – является уменьшение энергии Гиббса: $\Delta G < 0$. Так, энергии Гиббса образования оксидов большинства металлов значительно меньше нуля. Это означает, что металлы термодинамически неустойчивы в кислородсодержащих средах и коррозия с образованием оксидов протекает самопроизвольно.

Скорость химической коррозии зависит от температуры, концентрации окислителя и скорости его диффузии к поверхности металла. Последний фактор часто является определяющим, хотя в начальный момент при заданной температуре скорость может определяться концентрацией окислителя. В результате взаимодействия металлов со многими агрессивными агентами на поверхности образуются пленки продуктов реакции (оксиды, сульфиды и т.д.), плотность и толщина которых лимитирует диффузию окислителей к поверхности металла, а следовательно, и скорость коррозии в целом. Именно этим обусловлена высокая устойчивость на воздухе таких металлов как Al , Ti , Ni , Co , Cr и многих других. С другой стороны, в случае железа оксидные пленки рыхлые и процесс его коррозии продолжается до полного разрушения металла.

Электрохимическая коррозия отличается тем, что при ее протекании



полуреакции окисления металла и восстановления окислителя



пространственно разделены. Электрохимическая коррозия протекает в результате работы множества коррозионных микрогальванических элементов, возникающих на поверхности металла, соприкасающейся с электролитом, вследствие разного рода неоднородностей. Анодный и катодный процессы идут на различных участках поверхности металла, а электроны переходят по металлу от анодных участков к катодным.

Основными причинами неоднородности металлических изделий и появления анодных и катодных участков являются:

контакт деталей, изготовленных из различных металлов;
внутренняя химическая неоднородность металлов и сплавов, проявляющаяся в наличии в них кристаллитов (зерен) разного состава, выделений различных фаз на границах кристаллитов и т.п.;

- неоднородность отдельных кристаллитов по составу;
- неравномерная деформация деталей и конструкций;
- неоднородность коррозионной среды;
- температурные градиенты;
- электрические, магнитные поля и т.д.

Как правило ОВ-потенциал соединения металла с неметаллом выше, чем металла, и ниже, чем у неметалла. Например, для железа, содержащего примеси углерода и цементита Fe_3C : $\varphi_{Fe^{+2}/Fe} < \varphi_{Fe^{+2}/Fe_3C} < \varphi_{CO/C}$.

В условиях атмосферной коррозии важнейшими окислителями являются ионы водорода и молекулярный кислород, ОВ-потенциалы которых, как известно, зависят от рН среды:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH$$

$$\varphi_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,059 \cdot pH$$

Из приведенных уравнений следует, что более сильным окислителем является кислород, но в кислой среде ($pH < 3$) окислителем чаще всего являются ионы H^+ за счет их высокой концентрации.

Движущей силой процесса электрохимической коррозии, как и химической, является уменьшение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$, что эквивалентно условию: $\varphi_{Ox} > \varphi_{Red}$).

Мерой скорости электрохимической коррозии является плотность тока, протекающего в цепи коррозионных гальванических элементов, $i_{кор}$, A/cm^2 . Применяя закон Фарадея, величину $i_{кор}$ легко пересчитать в другие единицы скорости коррозии, например, в массовый показатель Δm , $г/(см^2 \cdot с)$, показывающий убыль массы корродирующего металла (или массу образующихся продуктов коррозии) на единицу поверхности за единицу времени:

$$\Delta m = \frac{i_{кор} \cdot M}{nF}$$

где M – молярная масса металла (или продукта коррозии), $г/моль$.

Поскольку омическое сопротивление внешней и внутренней цепи коррозионной гальванической ячейки обычно невелико, то ток коррозии стремится к максимальной величине – току короткозамкнутого элемента: $i_{кор} \rightarrow i_{max}$. В этих условиях поляризации анодных и катодных участков (η_A и η_K) будут предельными, а потенциалы анода и катода становятся близкими и соответствуют потенциалу корродирующего металла $\varphi_{кор}$.

Окислители, восстанавливающиеся на катоде, называют деполаризаторами. В рамках такой терминологии различают, в зависимости от природы окислителя, процессы коррозии с водородной, кислородной и окислительно-восстановительной деполаризацией.

Под воздействием агрессивных агентов из окружающей среды в некоторых случаях наблюдается значительное понижение скорости коррозии в результате пассивации металла. Основной причиной пассивации является образование на поверхности металла защитных пленок. Они повышают потенциал анодных участков φ_A (рис.2б), замедляют диффузию ионов

металла от его поверхности, что также увеличивает ϕ_A , и ограничивают доступ агрессивных агентов к поверхности металла. Металл в таком состоянии называют пассивным.

Легирование – введение в металлы компонентов, способствующих образованию на их поверхности защитных пленок, которые увеличивают перенапряжение выделения водорода, кислорода и других деполяризаторов, повышают потенциал анодных и понижают потенциал катодных участков.

Обработка коррозионной среды: уменьшение концентрации деполяризатора (нейтрализация раствора, удаление кислорода), добавление антиоксидантов и ингибиторов (замедлителей) коррозии, введение веществ, способствующих образованию защитных пленок на поверхности металла.

Одним из методов борьбы с коррозией является рассмотренная выше пассивация металлов. Примерами искусственной пассивации являются обработка изделий из железа фосфорной, концентрированной серной и азотной кислотами, раствором бихромата калия и др.

Защитные покрытия применяют для предохранения поверхности металла от воздействия агрессивных сред. Покрытия могут быть органическими (лаки, краски), неорганическими (эмали, керамика) и металлическими. Различают два типа металлических покрытий – анодные и катодные.

а) Анодные покрытия – изделие покрывают металлом с меньшим электродным потенциалом, чем у защищаемого металла. В этом случае при нарушении целостности покрытия в образующейся гальванической паре анодом будет металл покрытия, который и корродирует, а защищаемый металл становится катодом и не разрушается. Примером анодного покрытия является оцинкованное железо.

б) Катодные покрытия – металл покрытия имеет больший электродный потенциал, чем защищаемый. В этом случае при нарушении целостности покрытия в возникающем гальваническом элементе металл покрытия будет катодом, а анодом выступает защищаемый металл, который и будет корродировать. Поэтому изделия с таким покрытием требуют бережного обращения – при нарушении целостности покрытия они не только перестают защищать, но могут даже и ускорить коррозию защищаемого изделия. Примером катодного покрытия может служить никелированное железо.