



Коррозия металлов



СОДЕРЖАНИЕ

Основные понятия

Виды коррозии

Скорость коррозии

Химическая коррозия

Электрохимическая коррозия

Анодный процесс

Катодный процесс

Депольяризаторы

Коррозия с водородной депольяризацией

Коррозия с кислородной депольяризацией

Поляризация электродных процессов

Пассивация

Литература



● **Ежегодные мировые потери :**





Коррозия металлов - самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического и электрохимического взаимодействия с агрессивной средой.





Виды коррозии

- ❑ **Атмосферная коррозия – коррозия металлов в естественных атмосферных условиях (около 80% металлических конструкций эксплуатируются в атмосфере воздуха).**
- ❑ **Коррозия в электролитах (солевая, кислотная, щелочная) – коррозия металлов в проводящих электрический ток средах.**
- ❑ **Грунтовая (почвенная) коррозия – коррозия металлов в почвах и грунтах.**
- ❑ **Контактная коррозия – электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные электродные потенциалы в данной коррозионной среде.**
- ❑ **Коррозия под напряжением – коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянных или переменных механических напряжений (статических или меняющихся по величине и знаку).**
- ❑ **Коррозия при трении (фреттинг-коррозия) – при одновременном воздействии коррозионной среды и сил трения.**
- ❑ **Коррозия при кавитации – коррозия при ударном воздействии коррозионной среды.**
- ❑ **Электрокоррозия – коррозия под действием токов рассеивания (блуждающих токов) и тока от внешних источников.**
- ❑ **Щелевая коррозия – коррозия, протекающая в узких щелях и зазорах между двумя металлами или в местах неплотного контакта металла с неметаллическим коррозионно- инертным материалом.**



Процесс физико-химического взаимодействия металла и среды, который приводит к разрушению металла

- **ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ**

(ГАЗОВАЯ, ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ)

протекает под действием окислителей-*неэлектролитов*

- **БИОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ**

разрушение металла в результате жизнедеятельности *микроорганизмов*

- **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ**

разрушение металла при наличии в коррозионной среде

гальванических микроэлементов

(характерна для сред, имеющих *ионную проводимость*)

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

(ГАЗОВАЯ, ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ)

протекает под действием окислителей - **неэлектролитов**



в средах не проводящих электрический ток
в сухих газах, в сухом воздухе



- $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$
- $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$



самопассивирующиеся металлы **Al, Zn, Cr, Cd, Ni, Sn, Pb**
– **защитные оксидные пленки на поверхности**



Это взаимодействие металлов с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекает без пространственного разделения процессов окисления и восстановления:



Биохимическая коррозия

Биохимическая коррозия обусловлена действием различных микроорганизмов, которые выделяют продукты, разрушающие металл

Биохимический коррозионный процесс может быть химическим или электрохимическим



Необходимое условие:

Наличие микроорганизмов в коррозионной среде

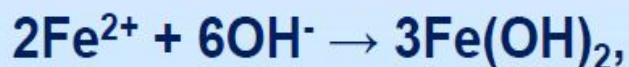
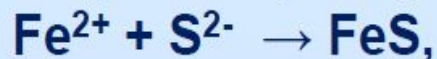
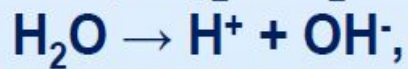
(сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ), кислотообразующие, железобактерии, плесне- и слизиобразующие, углеводородные (*Aspergillus niger* (разрушают свинец), *Thiobacillus thiooxidans* (разрушают нержавеющие стали))

Биохимическая коррозия

Действие на металл сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) является одним из главных факторов биокоррозии. СВБ анаэробны и в системах охлаждения развиваются под рыхлыми отложениями, накапливающимися вблизи подъемов и изгибов труб, в зонах застоя воды. В условиях отсутствия кислорода активность этих бактерий тем выше, чем больше в среде сульфатов и органических соединений.

Биохимическая коррозия

Действие СВБ: СВБ облегчают катодный процесс, что приводит к усилению коррозии металла и они вызывают сульфидную коррозию металлов (при бактериальном восстановлении сульфатов происходит накопление в среде сероводорода и сульфидов). В присутствии СВБ протекают следующие реакции :





Виды коррозии

Сплошная (общая)

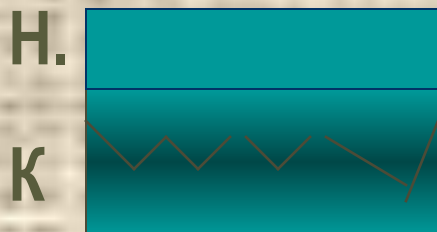
- Равномерная коррозия
- Неравномерная коррозия
- Избирательная коррозия

Местная (локальная коррозия)

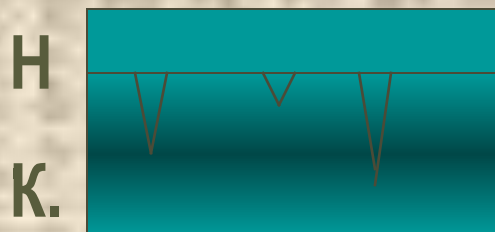
- Коррозия пятнами
- Коррозия язвами
- Точечная коррозия (питтинг)
- Межкристаллитная коррозия
- Коррозионное растрескивание



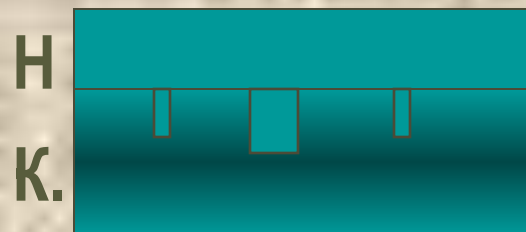
Примеры геометрических видов коррозии



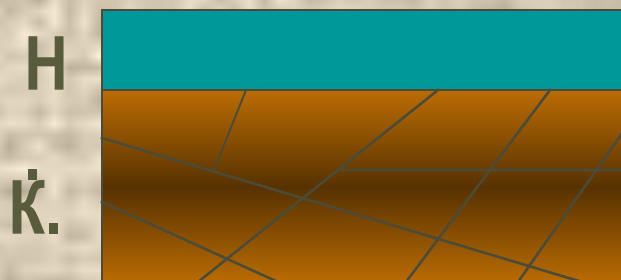
сплошная



язвенная

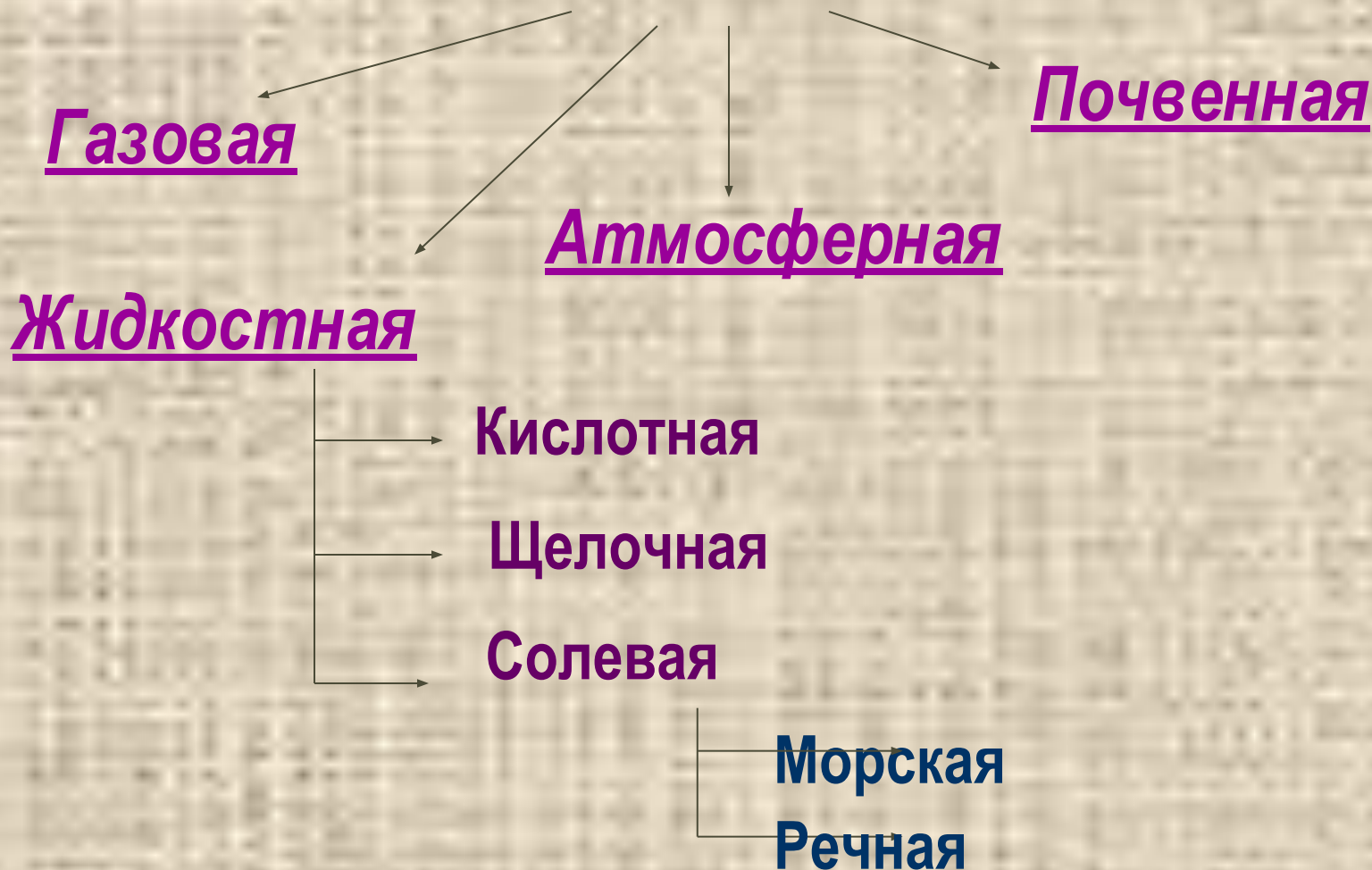


точечная



межкристаллическая

По виду коррозионной среды



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ВОЗНИКАЕТ

В средах с ионной проводимостью

влажный воздух, природная вода (речная, морская и т.п.), грунтовая вода, растворы кислот, солей и щелочей



В результате образования гальванического микроэлемента

Анодный участок – более активный металл

Катодный участок – менее активный металл или неметаллическая примесь



Возникает коррозионный ток

между анодным и катодным участками за счет:

Окисления более активного металла (анода)

Восстановления на катодном участке окислителя среды (O_2 , H^+)



Скорость коррозии

- по изменению массы за единицу времени с единицы поверхности г/м²•год);
- по изменению толщины бруска за единицу времени (мм/год);
- через плотность анодного тока: $i_a = m \cdot 96500 / \text{Э} \cdot S \cdot t$, где

96500 - число Фарадея

Э - эквивалент

металла

S - площадь в мм²

t - время в

секундах

M - потеря массы





Это самопроизвольное разрушение металлов в присутствии электролитически проводящих сред (раствор или расплав электролита), при котором окисление (ионизация) металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды пространственно разделены и представляют собой различные стадии сопряженного процесса окисления-восстановления



Анодный процесс



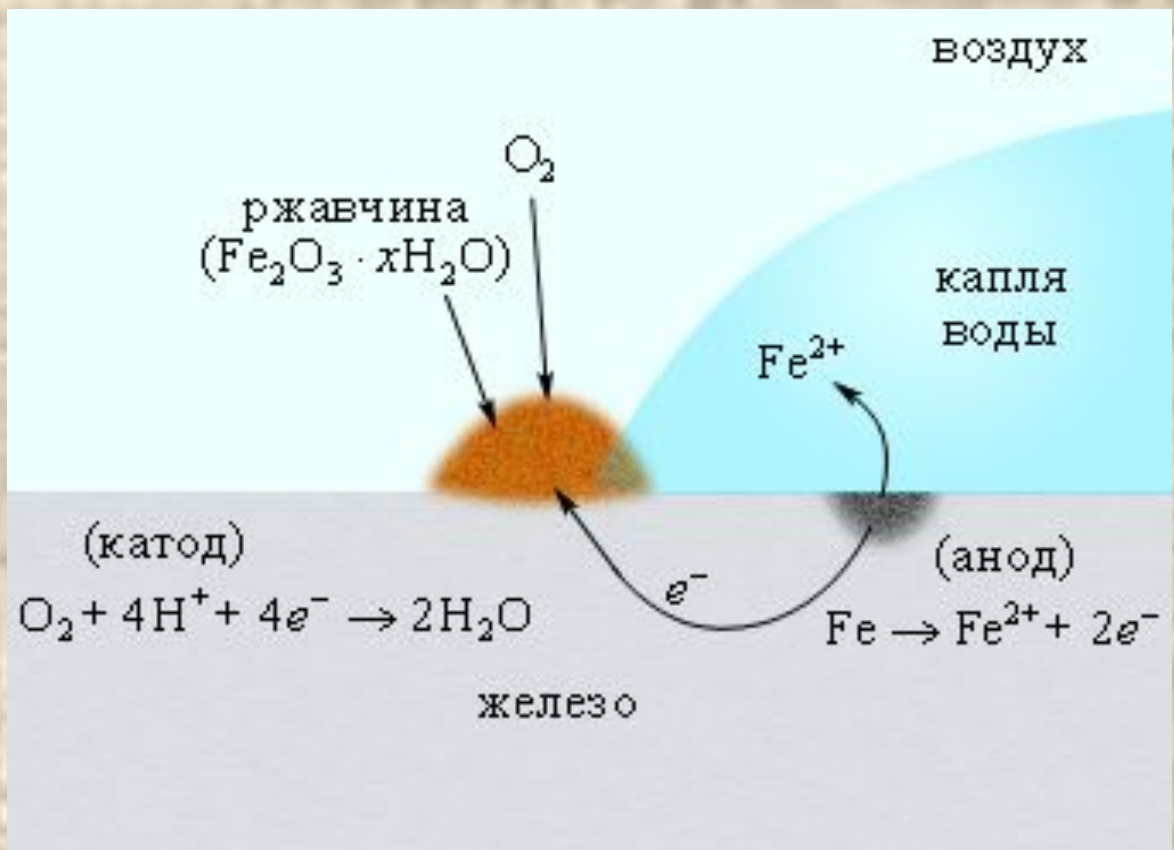
Катодный процесс





Электрохимическая коррозия

[содержание](#)





Причины электрохимической гетерогенности

- ❑ Контакт двух и более металлов с различными потенциалами
- ❑ Контакт металла с различными средами
- ❑ Наличие на поверхности металла оксидных пленок
- ❑ Структурная неоднородность металла
- ❑ Неоднородность внутренних напряжений в металле
- ❑ Разность температур на различных участках металла





$$\Delta G^{\circ} = - E^{\circ} n F$$

$\Delta G < 0$, когда $E > 0$

Самопроизвольный процесс

$$E^{\circ}_{\text{ок-ля}} > E^{\circ}_{\text{в-ля}}$$





Уравнения катодного процесса

в отсутствие растворенного кислорода (с водородной деполяризацией)

в присутствии растворенного кислорода (с кислородной деполяризацией)

кислая среда



нейтральная и щелочная среда





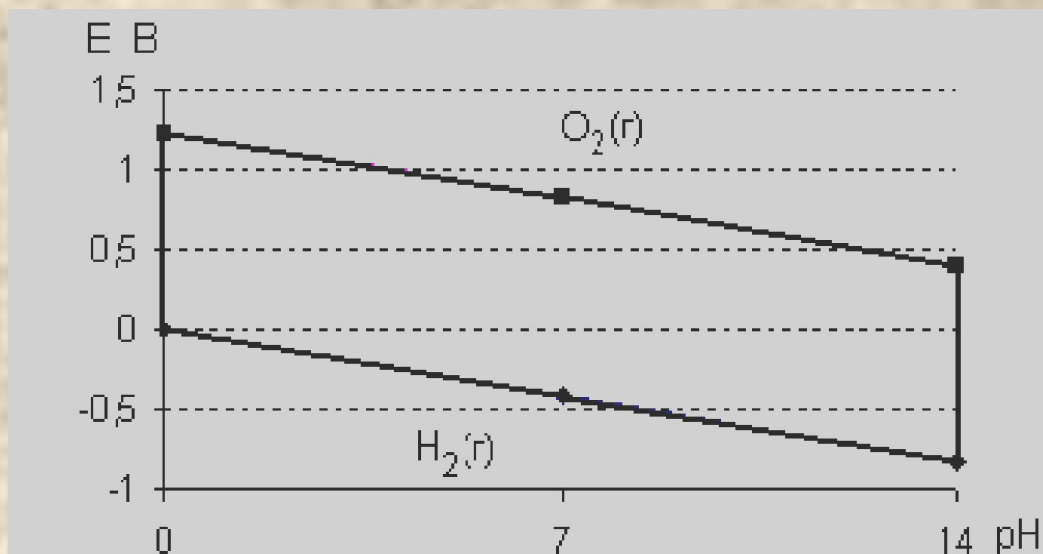
Для реакций:



$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - 0,059\text{pH}$$



$$E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,23 - 0,059\text{pH}$$



Факторы, влияющие

на скорость коррозии

Окислитель O_2

Скорость

- мало зависит
 - от природы растворяющегося металла
 - от степени его чистоты
- сильно зависит
 - от условий перемешивания
 - способа подвода кислорода
 - от присутствия добавок поглотителя кислорода (восстановителя, например, сульфита или гидразина).
- имеет максимум при температуре $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$

Окислитель H^+

Скорость

- возрастает
 - с ростом концентрации ионов H^+
- с ростом температуры



Коррозия металлов с водородной деполяризацией

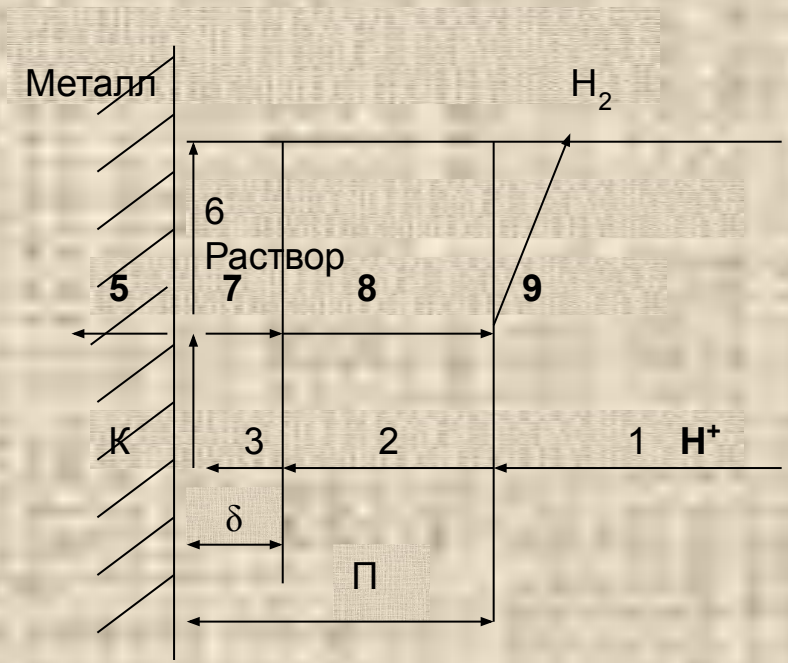


Схема катодного процесса с водородной деполяризацией





Коррозия металлов с водородной деполяризацией

$$E_{2H^+/H_2}^0 = -0,059pH$$

Для кислой среды

$$E_{2H^+/H_2}^0 = 0V$$

Для нейтральной среды

$$E_{2H_2O/H_2}^0 = -0,414 V.$$

Для щелочной среды

$$E_{2H_2O/H_2}^0 = -0,827V.$$

Коррозия с водородной деполяризацией возможна, если:

$$E_{2H^+/H_2}^0 > E_{Me^{2+}/Me}^0$$





Коррозия металлов с водородной деполяризацией протекает в следующих условиях:

- для большинства металлов в растворах кислот
- для активных металлов в нейтральных растворах
- для амфотерных металлов в растворах щелочей





Коррозия металлов с кислородной деполяризацией

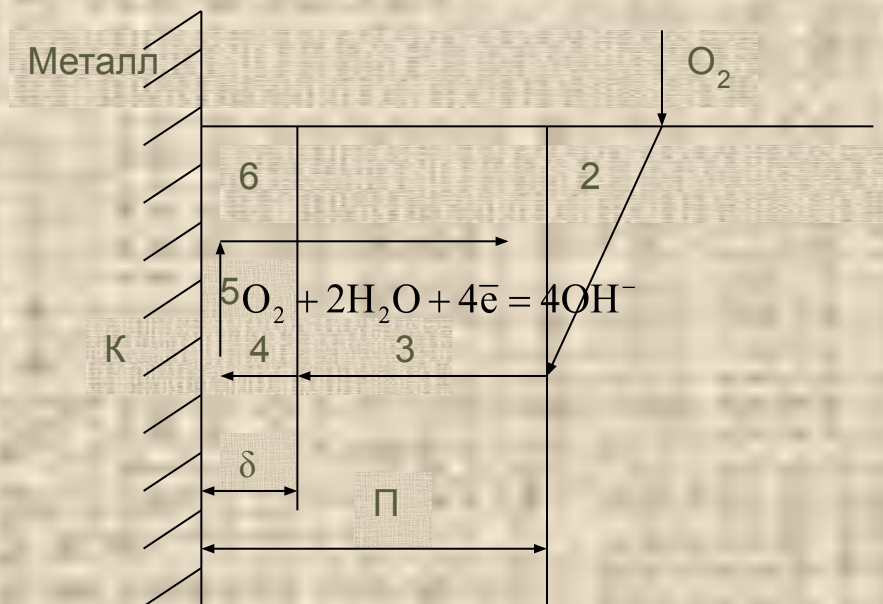


Схема катодного процесса с кислородной деполяризацией





Коррозия металлов с кислородной деполяризацией



Для кислой среды $E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,23\text{В}.$

Для нейтральной среды $E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = +0,81\text{В}.$

Для щелочной среды $E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = +0,40\text{В}.$

Коррозия с кислородной деполяризацией возможна, если:

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$$





Поляризация электродных процессов

Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется поляризацией:

$$\Delta E = E_i - E_p$$

где ΔE – поляризация;

E_i - потенциал электрода под током;

E_p – равновесный потенциал



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА С БОЛЕЕ АКТИВНЫМ МЕТАЛЛОМ

Анод - более активный металл, цинк:

$Zn - 2e = Zn^{2+}$, идет растворение, разрушение
цинка

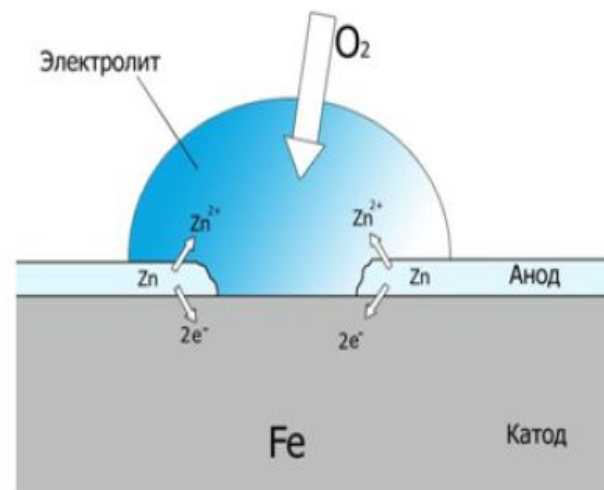
Катод - менее активный металл, железо :

$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$,
идет восстановление кислорода на железа

Суммарная реакция: $2Zn + O_2 + 2H_2O = 2Zn(OH)_2$

Если для защиты металла используется покрытие из более активного металла, то качество покрытия не имеет значения.

Короткозамкнутый
гальванический
микрэлемент



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА С МЕНЕЕ АКТИВНЫМ МЕТАЛЛОМ

Анод – более активный металл, железо:

$Fe - 2e = Fe^{2+}$, идет растворение, разрушение
железа

Катод – менее активный металл, олово :

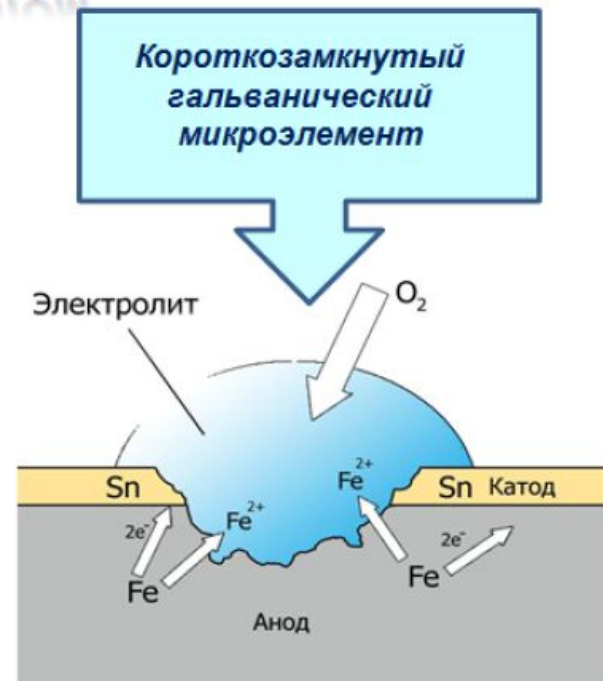
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$,
идет восстановление кислорода на олове

Суммарная реакция: $2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2$.

$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$.

Образуется ржавчина.

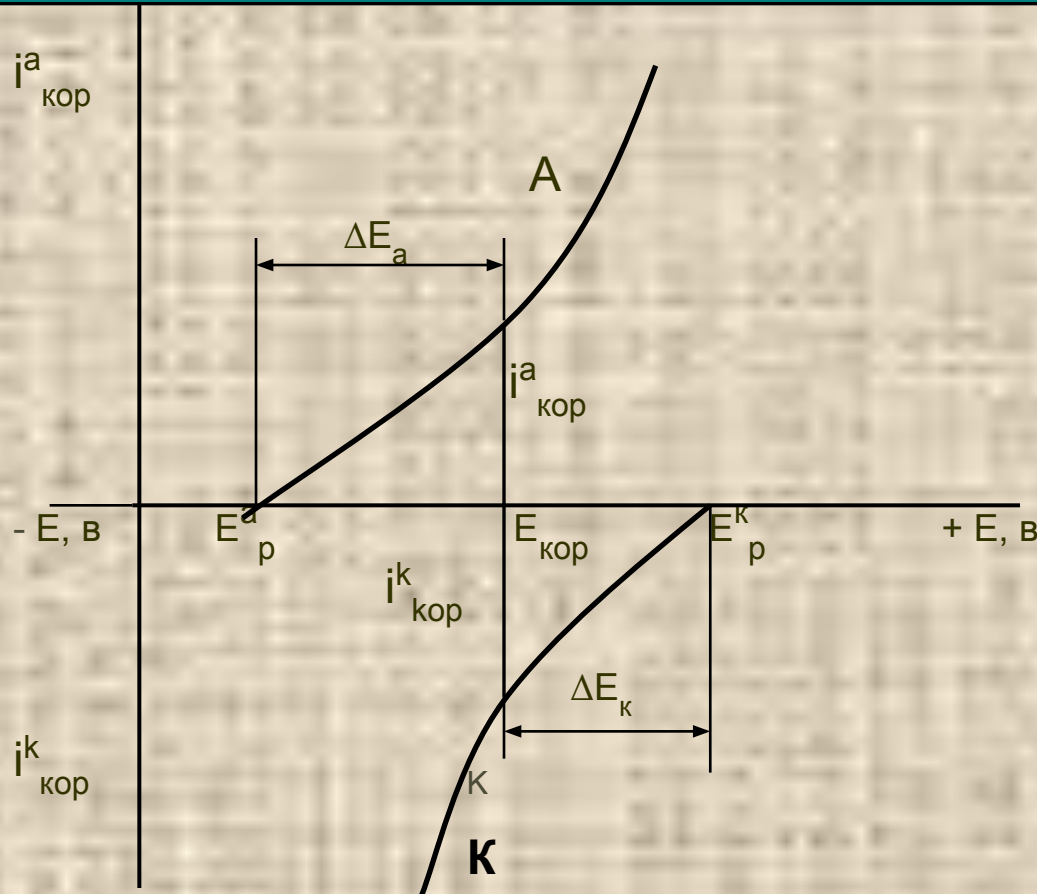
Если для защиты металлического изделия используется покрытие из менее активного металла, то покрытие должно быть качественным. В противном случае при возникновении коррозии более интенсивно будет разрушаться само металлическое изделие из более активного металла.

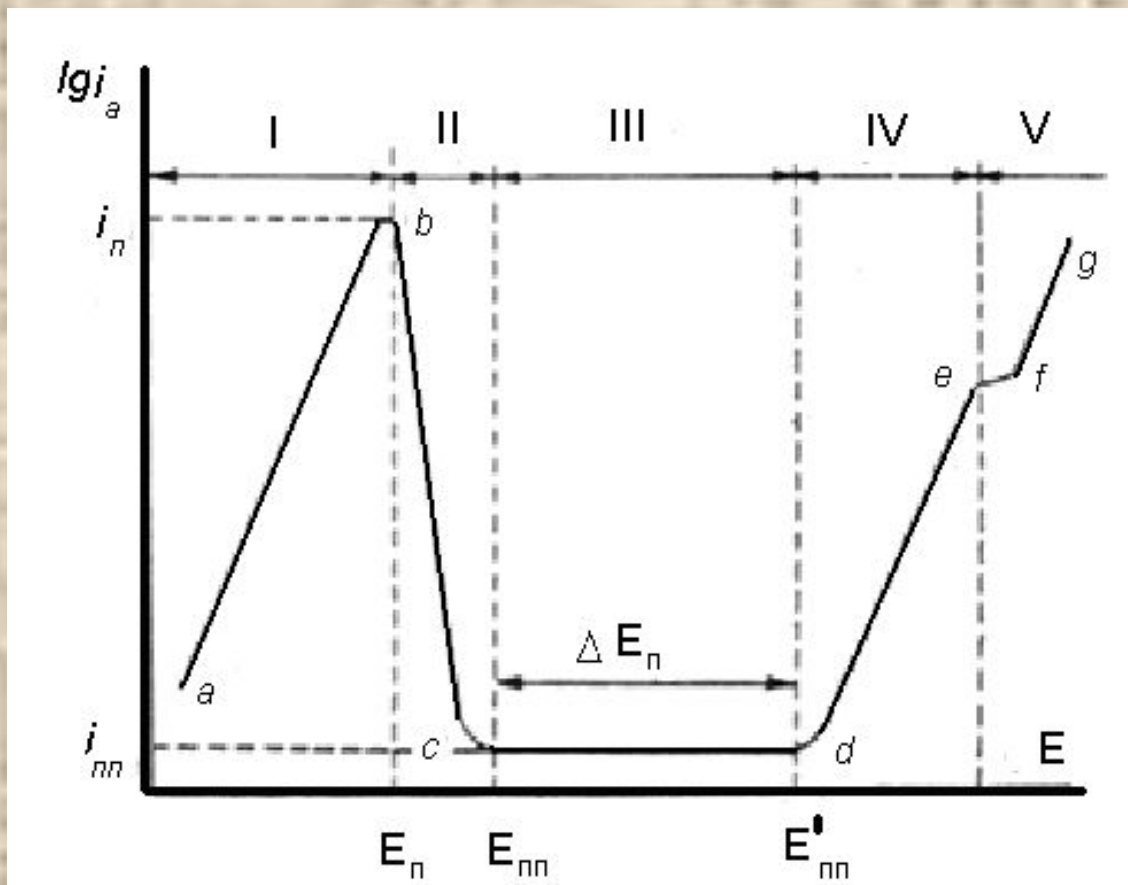




Поляризация электродных процессов

Анодная (А) и катодная (К) поляризационные кривые





I – активное растворение; II – переход в пассивное состояние;
III – пассивность; IV – перепассивация; V – выделение кислорода.





Выводы и заключения

- Электрохимическая коррозия протекает через сопряженные процессы анодного растворения металла и катодного восстановления окислителя.





- 1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 2002.
- 2. О.М. Полторак, Л.М. Ковба. «Физико-химические основы неорганической химии». М.: МГУ, 1994.
- 3. В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. «Физическая химия». М.: МГУ, 1993.
- 4. А. Джонсон. Термодинамические аспекты в курсе неорганической химии. М.: Мир. 1985.
- 5. Аноганикум. Под ред. Л. Кольдица. М. Мир. 1984. Т.1. 6.
- Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., Химия, 1987.
- 7. Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Депензе Ж.-К. Основы физической химии. М. Мир. 1972. стр.276-283.
- 8. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. М.:Мир. 1975г. Т.2. стр.90. гл.20., ТЗ.
- 9. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир,1982. Т. 2.
- 10. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. Электрохимия. М: Высшая школа, 1987.
- 11. CRC Hand book of Chemistry and Physics. 82 издание. 2001-2002.

