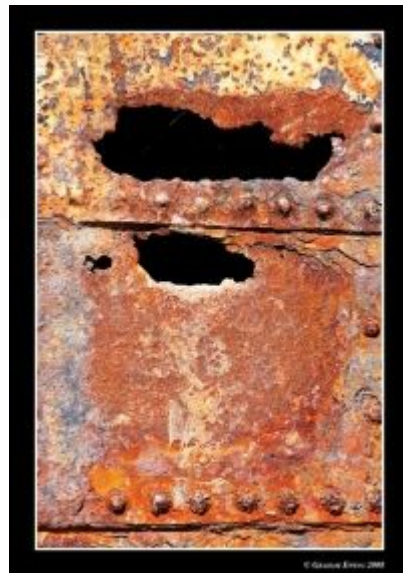


Коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии



Коррозия – самопроизвольно протекающий процесс разрушения Me при химическом и электрохимическом взаимодействии с окружающей средой.

Большинство Me находятся в природе в окисленном состоянии (в оксидах и солях, образующих различные минералы и руды).

Окисленное состояние Me является термодинамически устойчивым, поэтому Me-кие изделия в процессе их эксплуатации подвергаются коррозии, в результате образуются более устойчивые соединения. Коррозионные процессы протекают самопроизвольно и сопровождаются уменьшением ΔG :



След-но, **причина коррозии** – т/д неустойчивость металлов и возможность их самопроизвольного перехода в более устойчивое (окисленное) состояние.

Коррозия приводит к ухудшению функциональных св-в Me (сплава) или включающей его технической системы, уменьшает долговечность и надежность изделий и конструкций.

Авария на Саяно-Шушенской ГЭС (17.08.2009)

Саяно-Шушенская ГЭС – крупнейшая электростанция России (на р. Енисей), высота плотины 242 м (одна из высочайших плотин мира).

Все гидроагрегаты ГЭС (10 штук) были затоплены, 75 человек погибло.



Причина аварии: разрушение шпилек крепления крышки турбины гидроагрегата, вызванное дополнительными динамическими нагрузками переменного характера, что привело к срыву крышки и затоплению машинного зала станции.

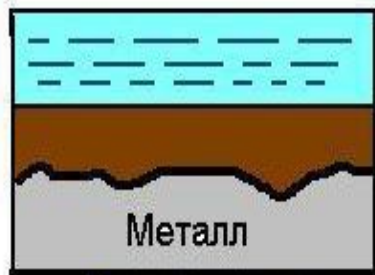
При выборе конструкционных материалов наряду с необходимыми характеристиками этого материала всегда должна оцениваться его коррозионная устойчивость для данных конкретных условий эксплуатации.

Пример:

В плёночных и п/п микросхемах широко исп-ся различные Me и сплавы. Для проводников и контактов исп-ся Me с высокой электрической проводимостью, например, **Al** для внутрисхемных соединений.

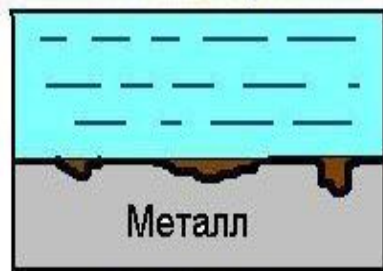
При контакте резисторов из этих **Me** и **Al** образуются коррозионные гальванопары **Cr-Al**, **Ni-Al** и др., которые чувствительны к загрязнениям: остаточная влага; следы O_2 ; в-ва, выделяющиеся из стенок корпуса и защитного покрытия при операциях герметизации и защиты микросхем.

В результате Э/Х коррозии **Al** в месте контакта окисляется, образуется изолирующий слой **Al_2O_3** (диэлектрик), что приводит к разрыву электрической цепи.



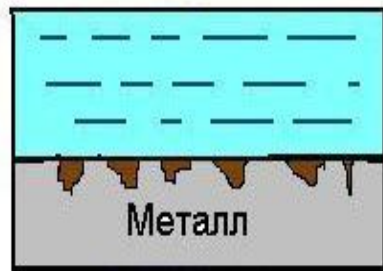
Равномерная

По **характеру разрушения** различают:
 ✓ **сплошная** (равномерная) коррозия, охватывает всю поверхность Ме.

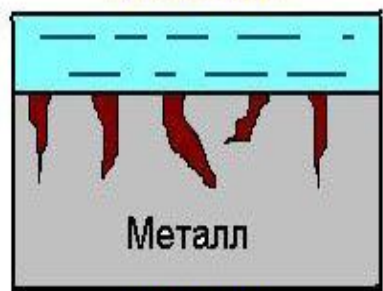


пятнами

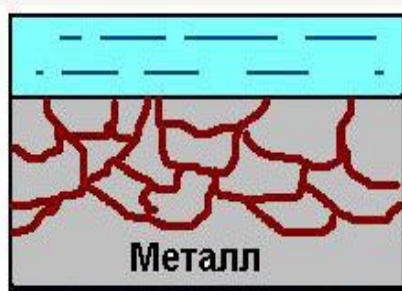
✓ **местная** – локализуется на отдельных участках. Очаги разрушения могут иметь вид: пятен, точек, могут захватывать зерна одного из компонентов сплава (избирательная), проходить через все зерна в виде узких трещин (питтинг) или сосредотачиваться по границам зерен металла (межкристаллитная).



точечная



ПИТТИНГ



межкристаллитная

Межкристаллитная кор-зия особенно опасна тем, что при отсутствии видимых внешних изменений она значительно ухудшает механические св-ва Ме (материал становится хрупким).

По **механизму протекания** коррозионных процессов различают:

- ✓ **химическая;**
- ✓ **электрохимическая** коррозия.

Химическая коррозия – окисление Me в средах, которые не проводят электрический ток.

Газовая – протекает под действием агрессивных газов (O_2 , SO_2 , H_2S , Cl_2 и др.) при высоких температурах без конденсации влаги на поверхности Me. Например:



Жидкостная – протекает в растворах **неэлектролитов**. Самая распространённая в технике – коррозия деталей в органическом топливе.

Э/Х коррозия — процесс **самопроизвольного** разрушения Me в среде электролита в результате образования на поверхности Me короткозамкнутого ГЭ (гальванопары).

Короткозамкнутый ГЭ – т.е. отсутствие внешней цепи.



В отличие от хим. коррозии, Э/Х-я проходит в токопроводящих средах, т.е. связана с **возникновением электрического тока.**

Причины Э/Х коррозии

1. Контакт 2-х разных по природе металлов в присутствии проводящей жидкости:



Приводит к образованию **макро**гальванопары коррозии.

Анод – Me с меньшим φ , **катод** – Me с большим φ .

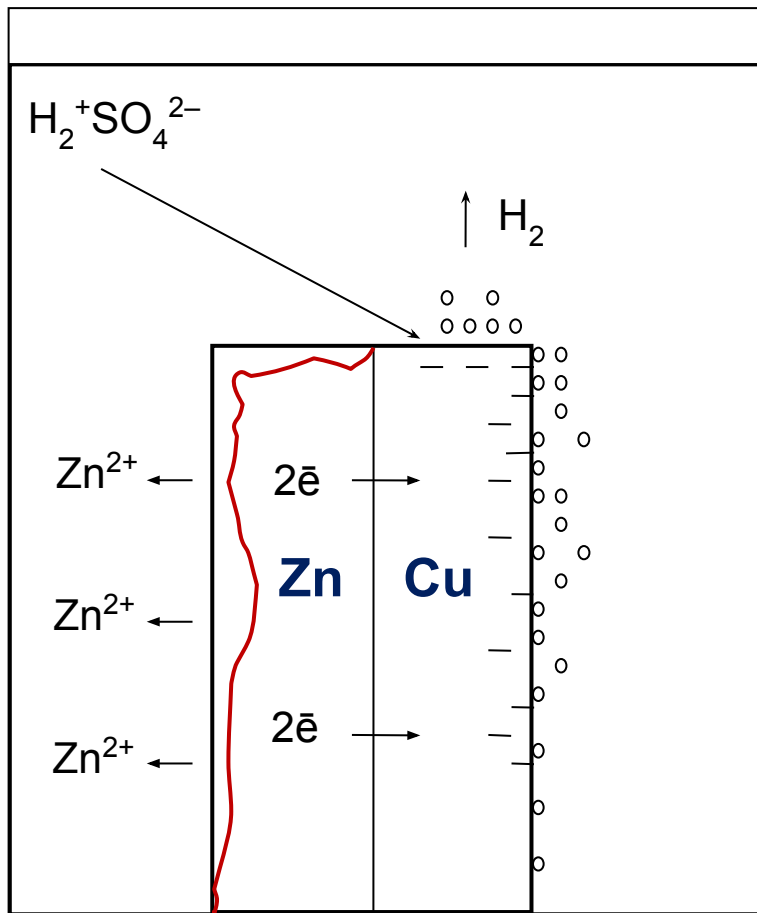
Чем больше $\Delta\varphi$ контактирующих металлов, тем с большей скоростью будет протекать коррозия.

Примечание: В случае коррозии, возникающей при контакте Me со **сплавом**, последний имеет φ , соответствующий наиболее **активному металлу**, входящему в состав сплава.

Например, при контакте **латуни** (сплав меди и цинка) с железом корродировать будет **латунь** за счет наличия в ней **цинка** (более активный).

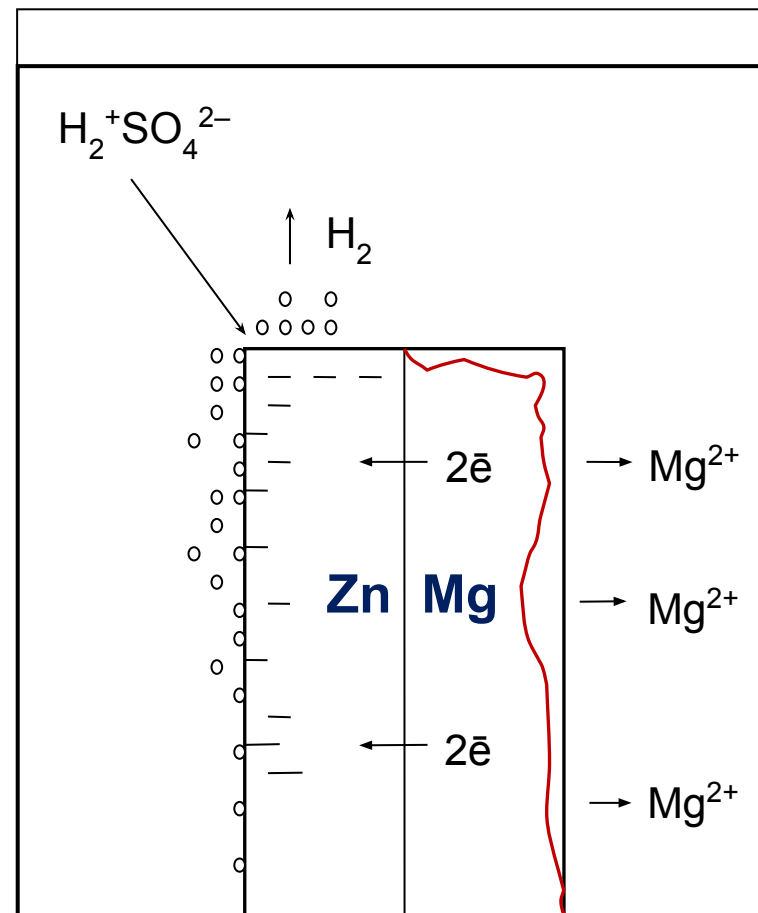
Схема контактной коррозии металлов

Zn - Cu

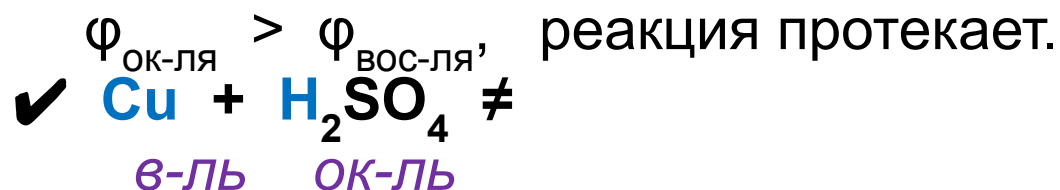
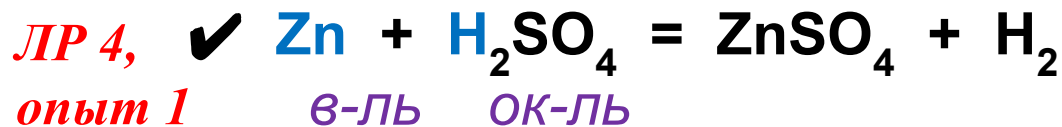


$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ B}, \quad \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ B}$$

Zn - Mg



$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ B}, \quad \varphi_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2,38 \text{ B}$$



$\varphi_{\text{ВОС-ля}} > \varphi_{\text{ОК-ля}},$ реакция не протекает

В результате контакта Zn и Cu в проводящей среде образуется макрогальванопара:



$E = \varphi_K - \varphi_A > 0$

2. Контакт с примесью другого металла в структуре конструкционного материала:

A(–) Me(1) | электролит | примесь Me(2) (+)K

Почти все используемые в реальной практике конструкционные материалы представляют собой **технические материалы**, т.е. содержат **примеси**.

Наличие примесей различных металлов в присутствии проводящей жидкости приводит к образованию локальных **микрогальванопар**.

Анод – Me, **катод** – примесные центры.

3. Контакт в одном изделии участка самого Me и соединения этого Me в среде электролита.

Контакт Me с включениями собственных оксидов, нитридов или карбидов приводит к образованию локальных **микро**гальванопар.

Например, сталь наряду с кристаллами железа содержит кристаллы цементита Fe_3C , которые по отношению к железу выступают в роли катода в микрогальванопаре:



4. Неодинаковая механическая обработка различных участков одного и того же Ме (детали).

Обработанная часть детали по сравнению с необработанной обладает повышенным запасом энергии и бóльшей химич. активностью, поэтому служит анодом **микро**гальванопары:

A(-) механически обрабо- | электролит | недеформиро- (+)K
танный участок ваннй участок

Например, ржавление кровельного железа в местах стыка, где листы подвергались ударам и изгибу; коррозия металлических деталей в местах сверлений.

5. Различные концентрации электролита.

Создается пара даже на одном металле, т.к. концентрация ионов в электролите влияет на величину φ : с уменьшением концентрации потенциал становится более электроотрицательным.

Результатом будет коррозия Me в более разбавленном растворе (**анод**).

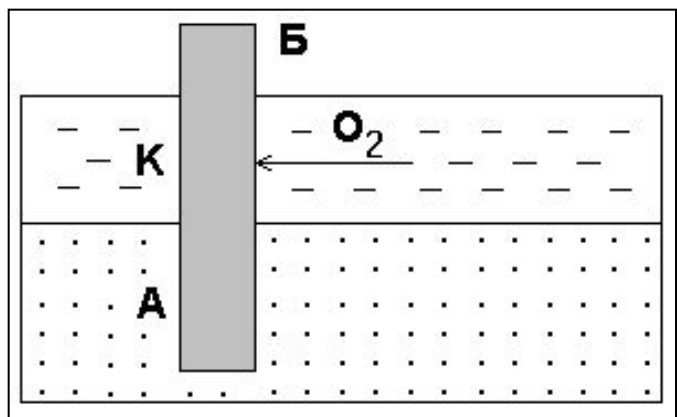
6. Неравномерное насыщение кислородом различных участков металла.

Наиболее окисленный участок Me (бóльший доступ O_2) является Э/Х более пассивным (φ такого участка больше) и выполняет роль катода по отношению к Me или плохо окисленному участку Me (меньший доступ O_2):

A(-) Me | электролит | хорошо окисленный участок Me (+)K

Например, ржавление кровельного железа, сложенного в пачки, внутри пачек.

Коррозия стальной сваи, закопанной в речное дно:



Часть конструкции в воде омывается растворенным в ней O_2 и будет выполнять роль катода. Часть конструкции, находящаяся в почве – анод и будет подвергаться разрушению:

**Б – техническое сооружение,
А – анод, К – катод.**

Во всех случаях на поверхности Ме-ких конструкций самопроизвольно возникают макро- и микро- ГЭ, в которых протекает анодное окисление Ме и катодное восстановление окислителя окружающей среды.

Отличие Э/Х коррозии от процессов в ГЭ

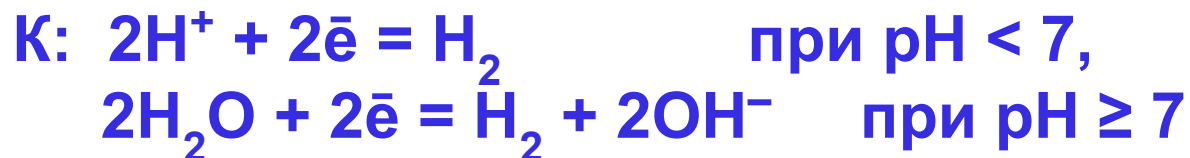
1. **Отсутствие внешней цепи:** в результате окисления анода электроны не покидают металл, а перемещаются внутри него к катодным участкам.
2. **Характер катодного процесса:** на катоде коррозионной пары восстанавливается окислитель среды.

В процессе коррозии электроды гальванопары поляризуются вследствие перехода $\bar{e}$ -нов с анода на катод. Явление **поляризации** проявляется в уменьшении φ катода и увеличении φ анода, т.е. в сближении их значений. Это приводит к понижению ЭДС и замедлению коррозии. Поэтому в данном случае в отличие от ГЭ поляризация имеет положительное значение.

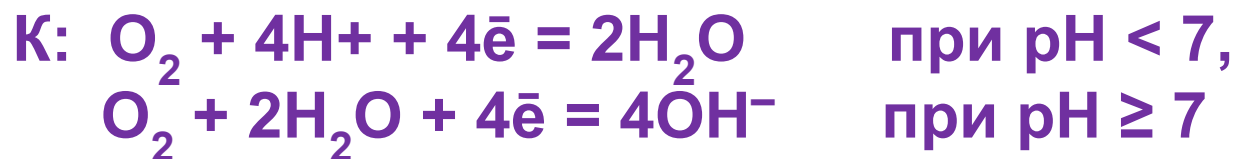
Процесс катодного восстановления, повышающий потенциал катода, является **деполяризацией**.

По характеру катодного процесса различают коррозию с водородной и кислородной деполяризацией.

Если окислителем (деполяризатором) являются **катионы водорода** H^+ , коррозия протекает с **водородной деполяризацией**:



Если окислителем (деполяризатором) является **кислород** O_2 , коррозия протекает с **кислородной деполяризацией**:



Условия самопроизвольного протекания Э/Х коррозии:

электрохимическое — $E > 0$ ($\varphi_k > \varphi_a$),
термодинамическое — $\Delta G < 0$.

Чем больше ЭДС, тем с большей скоростью протекает коррозия.

Скорость Э/Х коррозии зависит:

- ✓ природы металла (φ^0);
- ✓ характера коррозионной среды (pH);
- ✓ наличия активаторов коррозии (O_2 , Cl^-);
- ✓ наличия ингибиторов коррозии (оксидные пленки);
- ✓ природы катодных участков;
- ✓ температуры;
- ✓ природы вторичных продуктов коррозии.

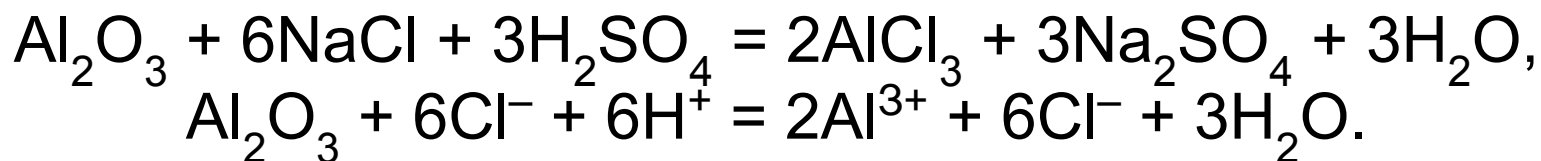
Скорость коррозии с **водородной** деполяризацией уменьшается понижением температуры; увеличением pH; очисткой металлов от примесей, катализирующих выделение H_2 .

Скорость коррозии с **кислородной** деполяризацией снижается введением в электролит восстановителя; снижением давления O_2 .

Химическая устойчивость Ме-ких конструкций к коррозии в значительной степени зависит от склонности Ме к **пассивации** (образование на поверхности Ме оксидных или других защитных слоев). Напр-р, на поверхности **Al** образуется хорошо сцепленная с Ме оксидная пленка **Al₂O₃**. Подобные защитные пленки имеются у Cr, Zn.

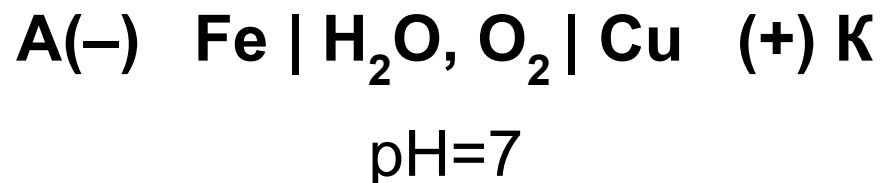
Ионы Cl⁻ (морская вода, соленые почвы и др.) могут активировать Ме, препятствуя их пассивации. Ионы Cl⁻ обладают высокой адсорбционной способностью на поверхности Ме, **разрушают пассивирующие оксидные пленки** и облегчают переход ионов Ме в раствор (хлориды Ме хорошо растворимы).

Пример:



Пример: Рассмотрим возможность коррозии стальной детали с медными заклепками в условиях **влажной атмосферы** (H_2O , O_2 , $\text{pH}=7$).

При контакте Fe с Cu возникает короткозамкнутый ГЭ:



$$\text{A: } \text{Fe} - 2\bar{\text{e}} = \text{Fe}^{2+}, \quad \varphi_{\text{a}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$$

$$\text{K: } \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{\text{e}} = 4\text{OH}^-, \quad \varphi_{\text{к}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 0,82 \text{ В}$$

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{a}} = 0,82 + 0,44 = 1,26 \text{ В}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -4 \cdot 96500 \cdot 1,26 = -486,36 \text{ кДж}$$

Т.к. $E > 0$ и $\Delta G < 0$, коррозия возможна.

Пример: Рассмотрим возможность коррозии стальной детали в условиях **влажной атмосферы** (H_2O , O_2 , $\text{pH}=7$).

A(–) Fe | H_2O , O_2 | примесные центры (+) K
pH=7

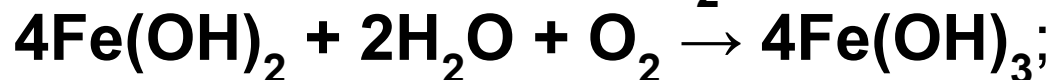
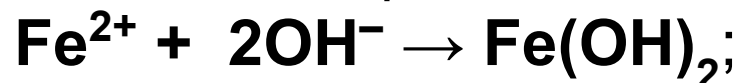


$E = \varphi_k - \varphi_a = 0,82 + 0,44 = 1,26 \text{ В}$

$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -4 \cdot 96500 \cdot 1,26 = -486,36 \text{ кДж}$

Т.к. $E > 0$ и $\Delta G < 0$, коррозия возможна.

Скорость коррозии снижается из-за образования труднорастворимых в нейтральных и щелочных средах основных гидроксидов железа и образования ржавчины:



Пример: Рассмотрим возможность коррозии стальной детали в условиях **кислой среды без доступа кислорода** (H^+ , H_2O , $\text{pH}=2$).

A(–) Fe | H^+ , H_2O | примесные центры (+) K
 $\text{pH}=2$

$$\text{A: Fe} - 2\bar{\text{e}} = \text{Fe}^{2+}, \quad \varphi_{\text{a}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$$

$$\text{K: } 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2, \quad \varphi_{\text{к}} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,118 \text{ В}$$

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{a}} = -0,118 + 0,44 = 0,322 \text{ В}$$

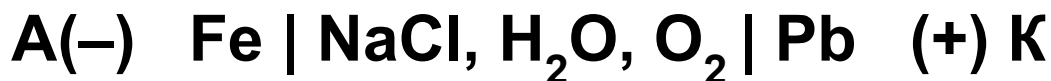
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96500 \cdot 1,26 = -62,15 \text{ кДж}$$

Т.к. $E > 0$ и $\Delta G < 0$, коррозия возможна.

Из сравнения ЭДС следует, что коррозия стальной детали более вероятна в условиях влажной атмосферы.

Пример: Железо и свинец находятся в растворе NaCl, контактирующим с воздухом (pH=7). Оценить возможность коррозии железа в данных условиях.

При контакте Fe с Pb возникает короткозамкнутый ГЭ:



$$\text{pH}=7$$

$$\text{A: Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}, \quad \varphi_a = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$$

$$\text{K: O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-, \quad \varphi_k = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 0,82 \text{ В}$$

$$E = \varphi_k - \varphi_a = 0,82 + 0,44 = 1,26 \text{ В}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -4 \cdot 96500 \cdot 1,26 = -486,36 \text{ кДж}$$

Т.к. $E > 0$ и $\Delta G < 0$, коррозия железа возможна.

Защита металлов от коррозии

Выбор способа защиты от коррозии определяется природой корродирующего Ме, видом оборудования и условиями его эксплуатации, природой коррозионной среды и т. д.

Методы защиты Ме-в от коррозии делятся на группы.

1. Изменение природы Ме:

- ✓ легирование другими Ме-ми, повышающими коррозионную стойкость;
- ✓ создание специальных антикоррозионных сплавов.

При получении конструкционных материалов вводят в основу такие легирующие компоненты, которые, обладая высокой диффузионной способностью в данном Ме или сплаве, выходят на поверхность и образуют устойчивые оксиды сложного состава (Ni, Cr, Co).

2. Изменение состава коррозионной среды.

✓ Удаление активаторов коррозии (O_2 , Cl^- , H^+).

При герметизации в приборостроительной практике O_2 заменяют на **Ar** или **He** высокой чистоты. При невозможности герметизации приборного устройства ставят поглотители, сорбирующие влагу и O_2 из воздуха.

✓ Введение ингибиторов коррозии – веществ, способных в малых количествах замедлять или останавливать коррозию.

✓ Регулирование pH среды.

✓ Мероприятия по охране окружающей среды, требующие очистки промышленных газов, пагубно влияющих на окружающую среду и провоцирующие разрушение Ме-ких конструкций в результате атмосферной коррозии.

3. Создание защитных покрытий на поверхности Me.

- ✓ Окрашка, покрытие специальными лаками и эмалями.
- ✓ Химические покрытия – искусственно создаваемые поверхностные пленки различного состава.
 - **Оксидирование** (химическое и Э/Х) – создание на поверхности металла **оксидных пленок**, через которую диффузия O_2 была бы ничтожно малой. Э/Х оксидирование Al – анодирование. Оксидирование в промышленных масштабах осуществляется помимо противокоррозионной защиты для придания **электроизоляционных свойств** поверхностному слою.
 - Покрытие пассивирующими плёнками из **труднорастворимых соединений Me** (фосфаты, сульфаты).

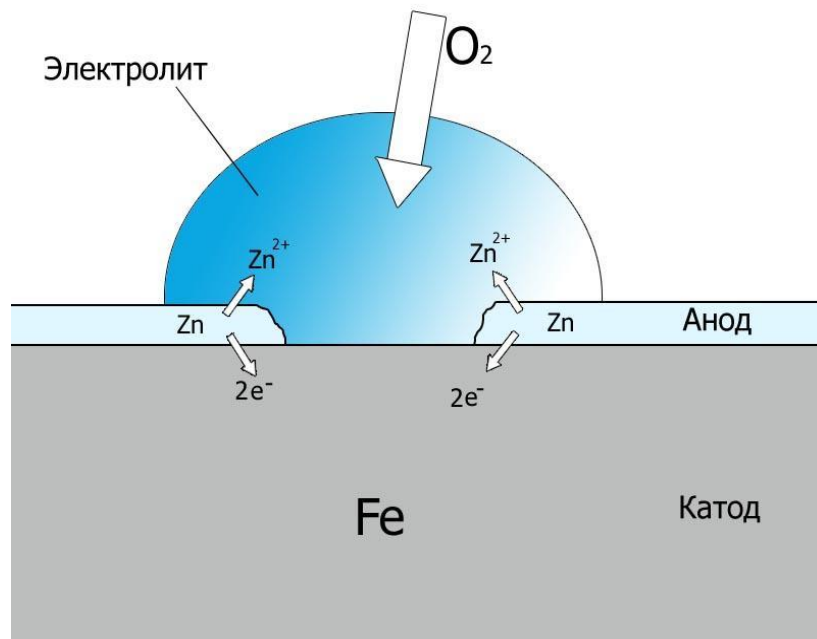
✓ Нанесение металлических покрытий:

- **анодное** покрытие;
- **катодное** покрытие.

Анодное покрытие – Ме покрытия имеет **меньший** электродный потенциал, чем защищаемый Ме:

$$\varphi_{\text{покр.}} < \varphi_{\text{Ме}}$$

Это **наиболее надежный вид покрытия**, т.к. при нарушении целостности покрытия возникает ГЭ, в котором будет корродировать покрытие, являясь анодом. Защищаемый Ме разрушаться не будет, так как будет выполнять роль катода, и на нем будут идти восстановительные процессы.

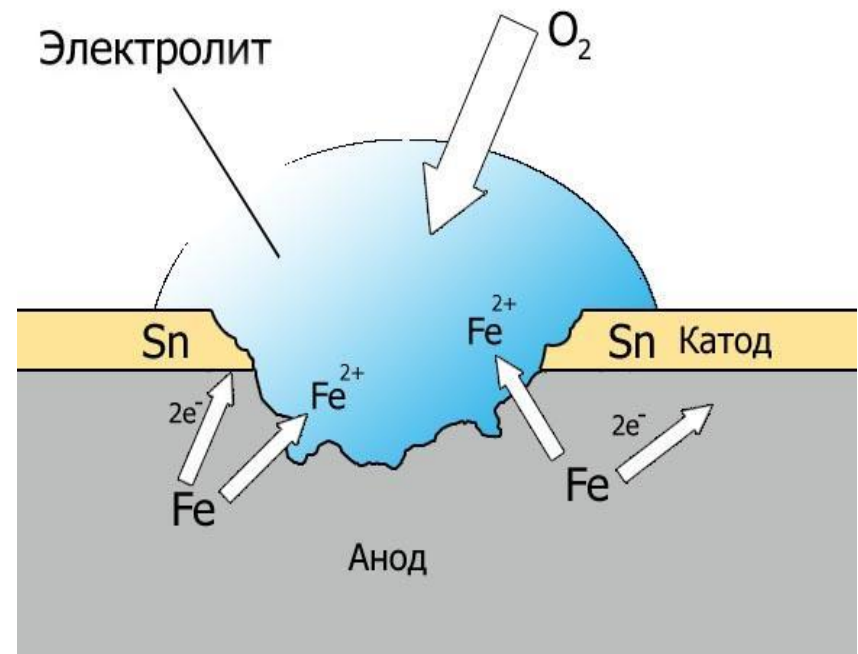


Катодное покрытие – Ме покрытия имеет **больший** электродный потенциал, чем защищаемый Ме:

$$\varphi_{\text{покр.}} > \varphi_{\text{Ме}}$$

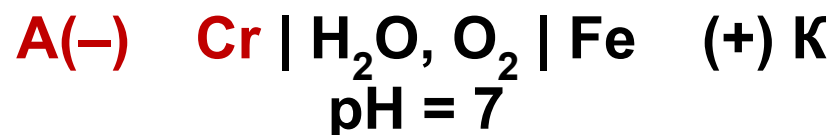
Этот вид покрытия сохраняет свою защитную функцию только в случае бездефектности покрытия.

При повреждении такого покрытия в образующемся коррозионном элементе анодом будет основной металл, что приведет к его растворению. Покрытие будет являться катодом и не подвергается коррозии.



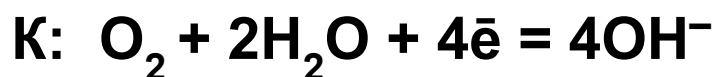
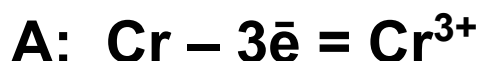
Пример: Железо покрыто хромом. Установите вид покрытия. Что происходит при нарушении цельности покрытия в условиях: влажного воздуха (H_2O , O_2); в растворе кислоты (H^+ , H_2O).

Влажный воздух (кислородная деполяризация):

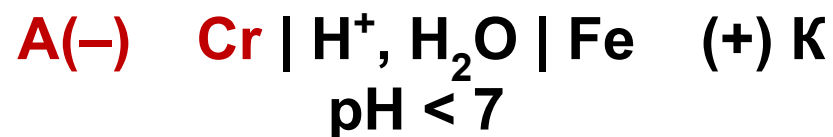


$$- 0,744 \text{ В}$$

$$- 0,44 \text{ В}$$

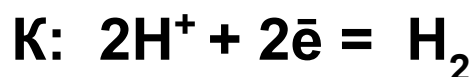
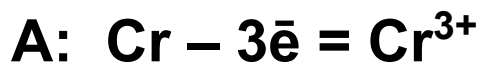


Кислая среда (водородная деполяризация):



$$- 0,744 \text{ В}$$

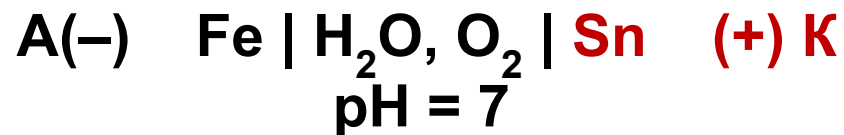
$$- 0,44 \text{ В}$$



Покрытие из хрома на поверхности железа – **анодное**.

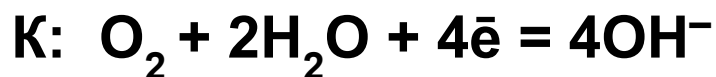
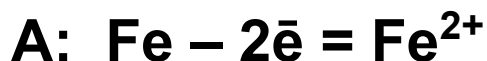
Пример: Железо покрыто оловом. Установите вид покрытия. Что происходит при нарушении цельности покрытия в условиях: влажного воздуха (H_2O , O_2); в растворе кислоты (H^+ , H_2O).

Влажный воздух (кислородная деполяризация):

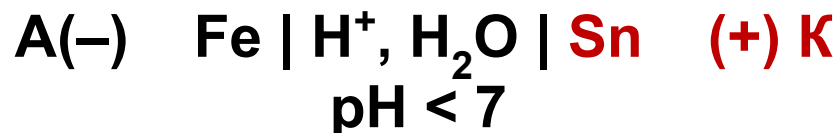


$$- 0,44 \text{ В}$$

$$- 0,136 \text{ В}$$

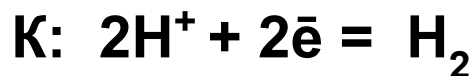


Кислая среда (водородная деполяризация):



$$- 0,44 \text{ В}$$

$$- 0,136 \text{ В}$$



Покрытие из олова на поверхности железа – **катодное**.

3. Электрохимическая защита:

✓ протекторная;

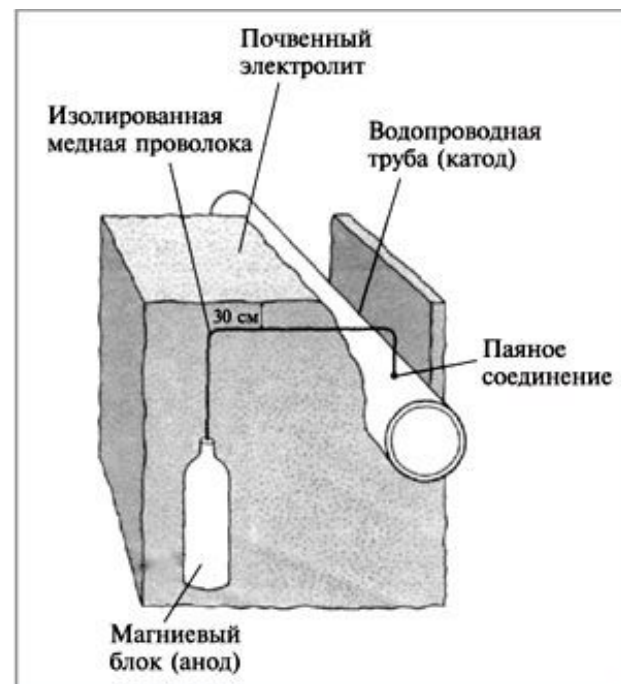
✓ катодная.

Защита от коррозии достигается тем, что **защищаемая конструкция** становится **катодом** в Э/Х-кой системе.

Э/Х-кие способы защиты наиболее эффективны против почвенной коррозии, коррозии в агрессивных химических средах, морской воде.

Протекторная защита — присоединение к защищаемой конструкции вспомогательного электрода — **протектора** — более активного Me , чем защищаемый. Протекторы наклепывают (припаивают) или соединяют Me -ким проводником с защищаемой конструкцией. В качестве протектора используют Mg , Al , Zn , их сплавы.

Образуется макрогальваниопара, в которой **протектор**, служащий **анодом**, разрушается, а на **защищаемой конструкции** — **катоде** — идут процессы восстановления окислителя среды.



Эффективность протекторной защиты зависит от электрической проводимости среды, разности потенциалов между протектором и защищаемой конструкцией, способа размещения протектора.

Достоинством является автономность, т.к. система протекторной защиты не зависит от наличия электроснабжения и ввиду небольшой разницы потенциалов обычно не создает помех для окружающих объектов.

Принципиальными **недостатками** защиты является низкая ЭДС, что ограничивает применение протекторов в плохо проводящих средах, безвозвратные потери металла и возможное загрязнение окружающей среды.

Катодная защита (электрозащита) по своей сути сводится к процессу **электролиза** водного р-ра электролита (подземные почвенные воды, морская вода), в котором эксплуатируется защищаемая конструкция (подземные трубопроводы, водные резервуары, корпус судна, морские трубопроводы и т.д.).

Защищаемую конструкцию подсоединяют к «—» полюсу внешнего источника тока (**катод**), а **вспомогательный электрод** (любой по активности, обычно металлолом) — к «+» полюсу (**анод**).

В результате создается электролизная система, в которой **защищаемая конструкция** является **катодом**, на нем идут процессы восстановления окислителя из окружающей среды. На положительном электроде (аноде) идут процессы окисления самого анода (если электрод растворимый) или восстановителя среды (если электрод инертный).

Недостатки метода: катодная защита требует дополнительных мероприятий и дорогостоящих электрических установок.

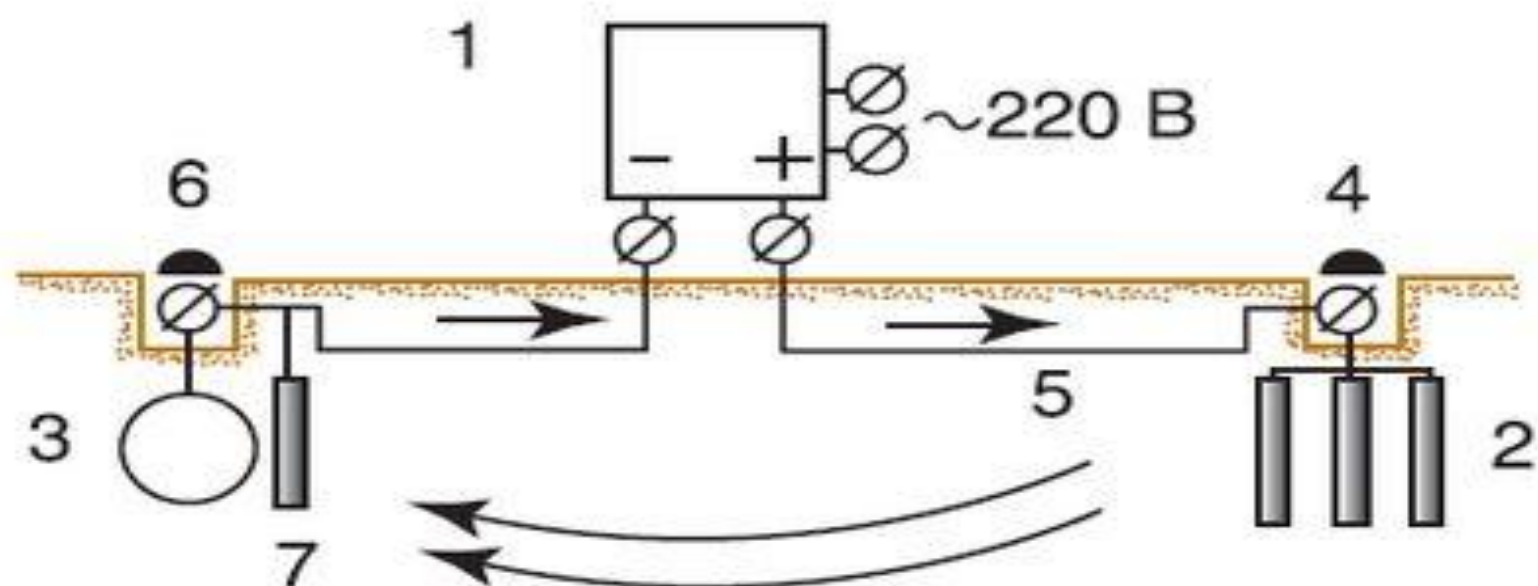


Рис. 1. Схема установки катодной защиты трубопровода:

1 – источник постоянного тока; 2 – анодный заземлитель; 3 – защищаемый трубопровод; 4 – контактное устройство на анодном заземлении; 5 – кабельная линия; 6 – контрольно-измерительный пункт; 7 – электрод сравнения

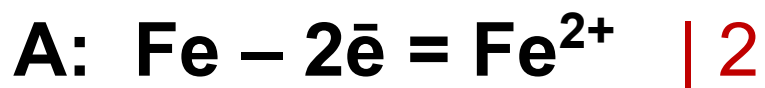
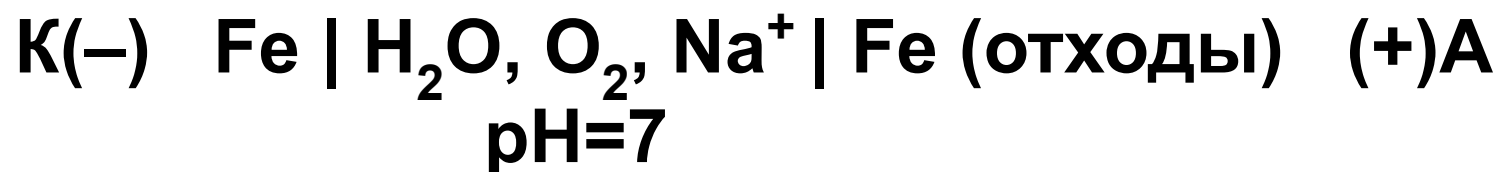
Катодные процессы в водных растворах

Li...Al	Mn до H	после H
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, <i>если pH ≥ 7</i> $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$, <i>если pH < 7</i>	1) $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$ – <i>основная реакция</i> , $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH ≥ 7) – <i>побочная реакция</i> 2) $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$ – <i>основная реакция</i> , $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ (pH < 7) – <i>побочная реакция</i>	$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$

Анодные процессы в водных растворах

Растворимый анод (Me)	Нерастворимый анод (C, Pt, Au)	
	<i>Кислотные остатки</i>	
	<i>бескислородных кислот</i>	<i>кислородсодержащих кислот, F⁻</i>
$\text{Me}^0 - ne^- = \text{Me}^{n+}$	$2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$ $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$ $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$ $\text{S}^{2-} - 2e^- = \text{S}$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, <i>если pH ≤ 7</i> $4\text{OH}^- - 4e^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, <i>если pH > 7</i>

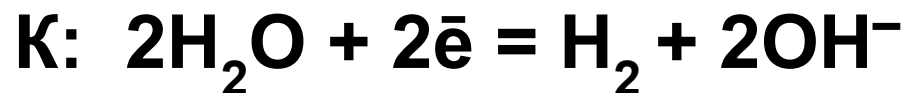
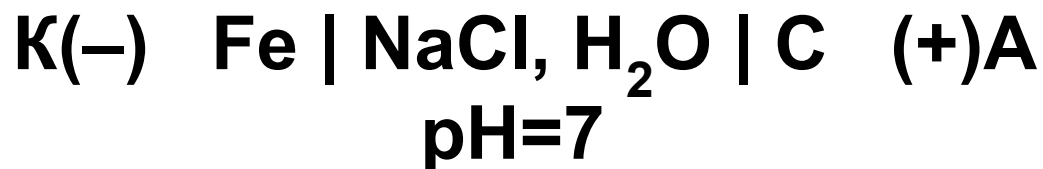
Пример: Составьте схему катодной защиты стальной конструкции в условиях нейтральной почвы.



Электролиз!

*ЛР 4,
опыт 6*

Пример: Составьте схему катодной защиты стального образца в условиях эксплуатации в растворе NaCl.



**Всем срочно
сдать хвосты!**

деканат.

