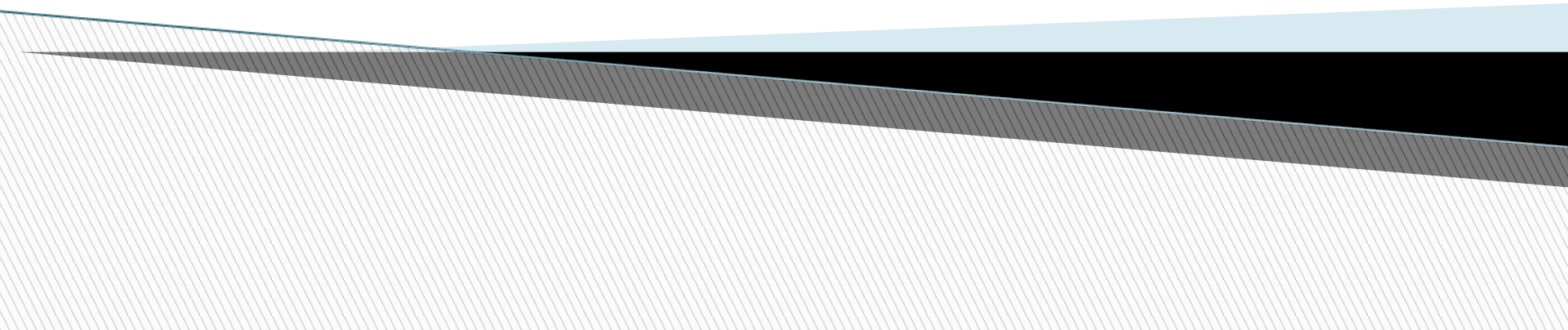


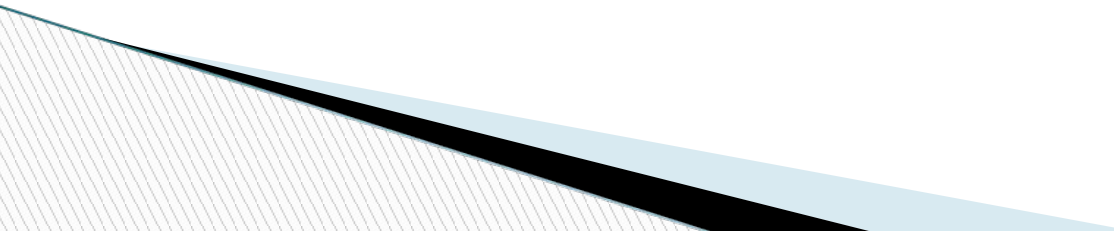
Лекция № 4

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Автор: канд. хим. наук, доцент Сальникова Е.В.



Коррозия - это самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в результате окислительно-восстановительного (**химического, электрохимического и биологического**) взаимодействия их с окружающей средой.



Коррозия протекает с уменьшением энергии Гиббса:



Основной причиной разрушения металлов и сплавов является их термодинамическая неустойчивость.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Коррозионные процессы чрезвычайно многообразны и их классификация проводится по разным признакам.

- *По механизму процесса:*

ХИМИЧЕСКАЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ (рис.1).

- *По условиям протекания* (рис.1):

- газовая; - в жидкостях - неэлектролитах;
- в водных растворах электролитов (солевая, кислотная, щелочная и т.п.); - атмосферная; - аэрационная;
- подземная; - под действием блуждающих токов;
- - под механическим напряжением.

- *По характеру коррозионных поражений* (рис.2):

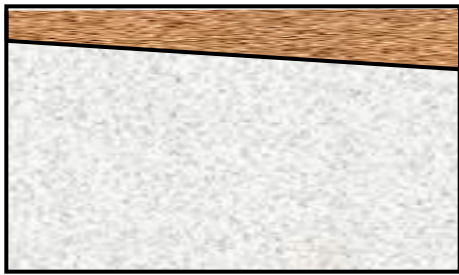
- 1) равномерная; 2) неравномерная; 3) структурно-избирательная; 4) пятнами; 5) язвами; 6) питтинг или точками;
- 7) межкристаллитная; 8) транскристаллитная или ножевая; 9) подповерхностная.



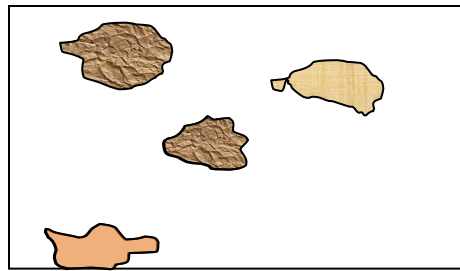
Рис. 1. Классификация коррозионных процессов

Рис.2. Типы коррозионных поражений металлов

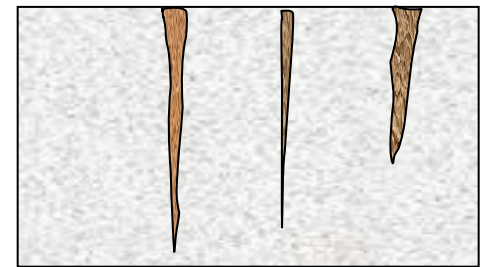
макроуровень



1 - равномерная

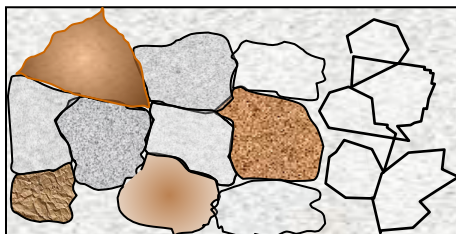


2 - селективная

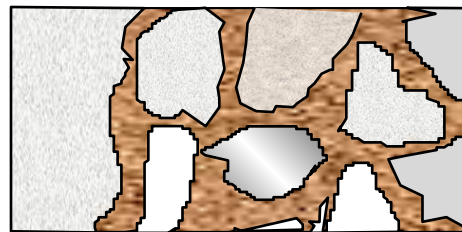


3 - точечная (питинг)

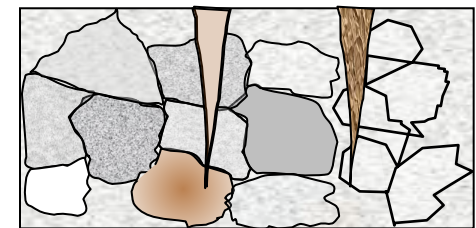
микроуровень



4 - отд. зёрна



5-межкристаллитная



6-транскристаллитная
ножевая

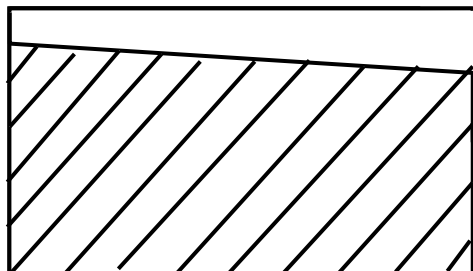


зона коррозии

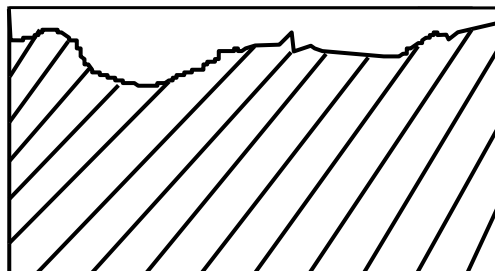


- кристаллиты

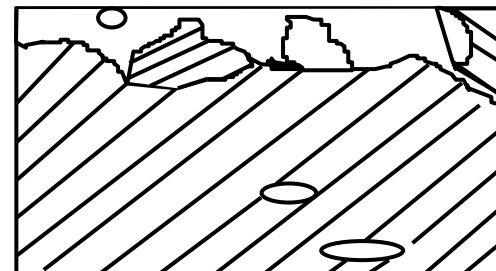
Рис.2. Типы коррозионных поражений металлов



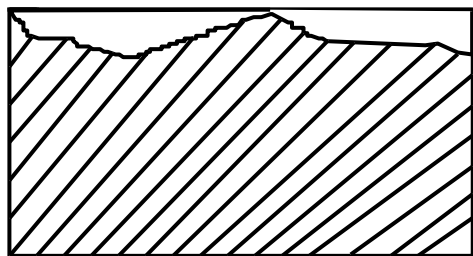
1-РАВНОМЕРНАЯ



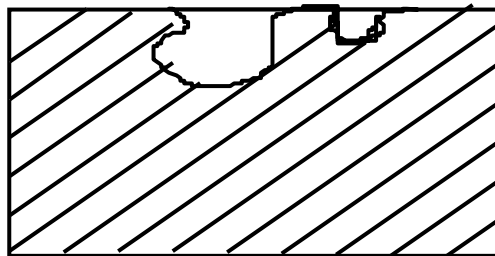
2-НЕРАВНОМЕРНАЯ



**3-СТРУКТУРНО-ИЗБИР-
НАЯ**



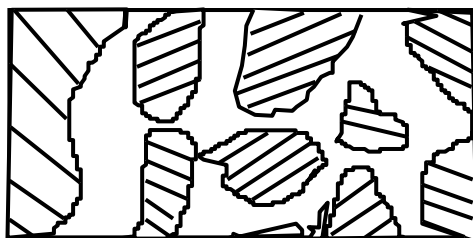
4-ПЯТНАМИ



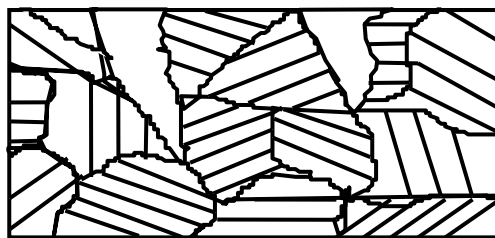
5-ЯЗВАМИ



6-ПИТТИНГ



7-МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ



8-НОЖЕВАЯ



9-ПОДПОВЕРХНОСТНАЯ



- зона коррозии



- кристаллиты

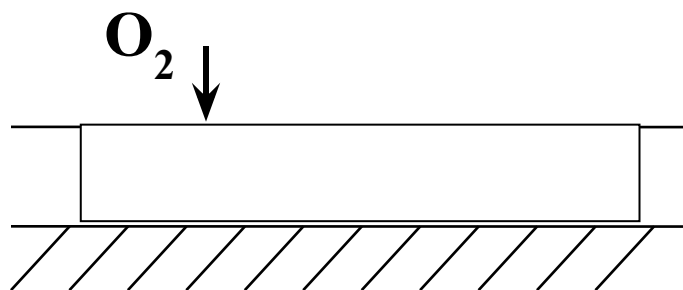
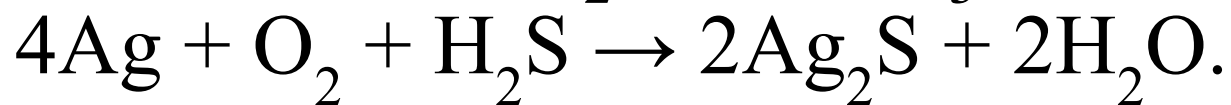
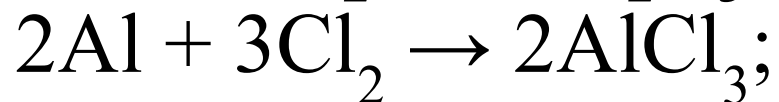
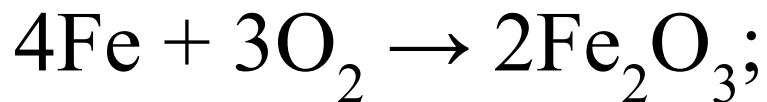
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Химическая коррозия - это самопроизвольное разрушение металлов под действием окислителей-неэлектролитов, обычно газов и органических жидкостей, не проводящих электрический ток.

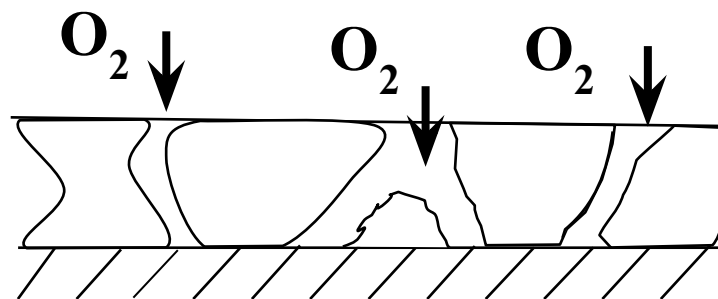
Соответственно различают газовую коррозию и коррозию в жидких неэлектролитах.

Газовая коррозия – это разрушение металла при контакте с сухими газами при высоких температурах. Она имеет место при работе двигателей внутреннего сгорания, при химической обработке металлов, горячей прокатке, ковке, в энергетических установках и др. При газовой коррозии происходит химическое взаимодействие металла с активными средами (CO_2 ; H_2S ; O_2 ; SO_2 ; галогенами).

Продуктами коррозии могут быть оксиды, хлориды, сульфиды, например:



металл



металл

Различают жаростойкость и жаропрочность металлов.

ЖАРОСТОЙКОСТЬ - это устойчивость металлических материалов к коррозии при высоких температурах в окислительной атмосфере,

ЖАРОПРОЧНОСТЬ – это способность сохранять прочность при высоких температурах в инертной атмосфере.

W	WO₃	WCl₆
3390°	1930°	347°
Al	Al₂O₃	
660°	2050°	

КОРРОЗИЯ В ЖИДКОСТЯХ - НЕЭЛЕКТРОЛИТАХ.

К неэлектролитам (непроводящим электрический ток) относятся жидкости органического происхождения - **спирт, бензол, хлороформ, керосин, нефть, бензин и др.**, а также ряд жидкостей неорганического происхождения - **расплавленная сера, жидкий бром и др.**

В чистом виде органические жидкости практически не реагируют с металлами, но в присутствии даже незначительного количества примесей процессы взаимодействия резко усиливаются.

Ускоряет коррозионные процессы наличие серосодержащих веществ, растворённого кислорода, повышение температуры.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Эл.хим.коррозия возникает при соприкосновении металла с электропроводящей средой (водой, водными растворами солей, кислот, щелочей; расплавленными солями и щелочами).

Разрушение металла происходит за счет образования на поверхности металла микрогальванических элементов.

Причины: наличие в основном металле примесей др. металлов или неметаллов, что приводит к появлению **разности элект. потенциалов** в местах их контакта и возникновению микротока. Участки относительно чистого металла поляризуются анодно, а примеси - катодно.

В общем случае причиной образования короткозамкнутых микрогальванических элементов может служить не только наличие примесей в металле, но и любая **энергетическая неоднородность** его поверхности, вызванная неоднородностью химического или фазового состава как самого металла, так и окружающей его коррозионной среды, а также механического состояния металла.

Наличие энергетической неоднородности на соседних участках металлической поверхности приводит к тому, что участок с **БОЛЕЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ** электродным потенциалом становится анодом, а с **БОЛЕЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ** - катодом.

На аноде происходит окисление и растворение металла по схеме:



На катоде протекает один из двух процессов восстановления, получивших название **ВОДОРОДНОЙ И КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ.**

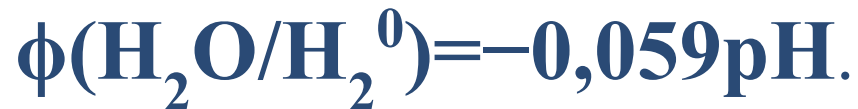
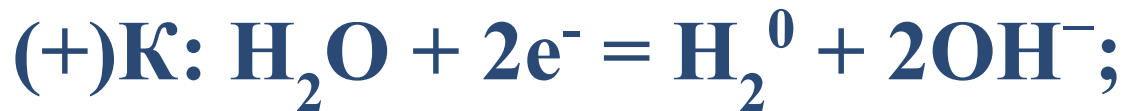
ВОДОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ

сопровождается восстановлением на катодных участках водорода.

в кислой среде:



в нейтральной или щелочной среде:



протекает в случаях, ограниченного доступа кислорода. Имеет место под толстым слоём воды или в кислых растворах, в которых растворимость кислорода очень низка.

КИСЛОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ обусловлена восстановлением атмосферного кислорода, растворённого в коррозионной среде, и протекает по схеме:



$$\phi(O_2/H_2O) = +1,23 - 0,059pH$$

при водородной деполяризации электрохимической коррозии могут подвергаться металлы с электродным потенциалом более отрицательным, чем у водородного электрода в соответствующей среде (или активные металлы, расположенные в ряду напряжений слева от водорода). При кислородной деполяризации коррозии могут подвергаться и неактивные металлы вплоть до серебра ($\phi^0 Ag^+/Ag = 0,8 \text{ В}$).

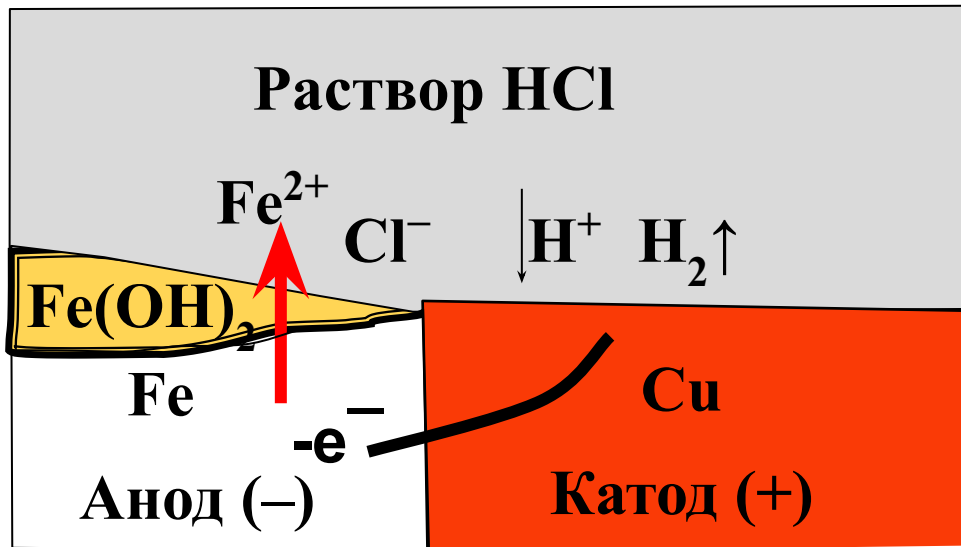
МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

При электрохимической коррозии металлов выделяют четыре механизма, вызывающих образование и работу короткозамкнутых микрогальванических элементов в результате:

- 1) контакта двух разных металлов;
- 2) контакта металла с продуктом коррозии;
- 3) разной концентрации окислителя на поверхности металла;
- 4) изменения электродного потенциала металла под действием механических напряжений.

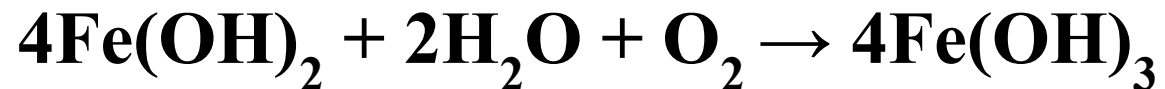
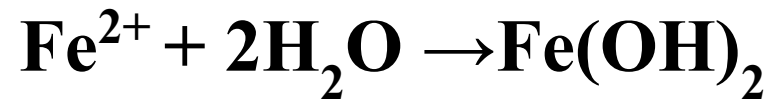
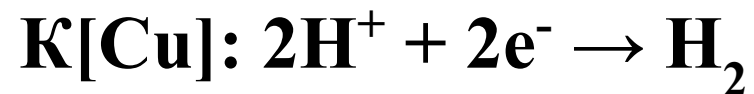
Как особый случай рассматривается коррозия под действием блуждающих токов.

1. КОНТАКТ ДВУХ МЕТАЛЛОВ

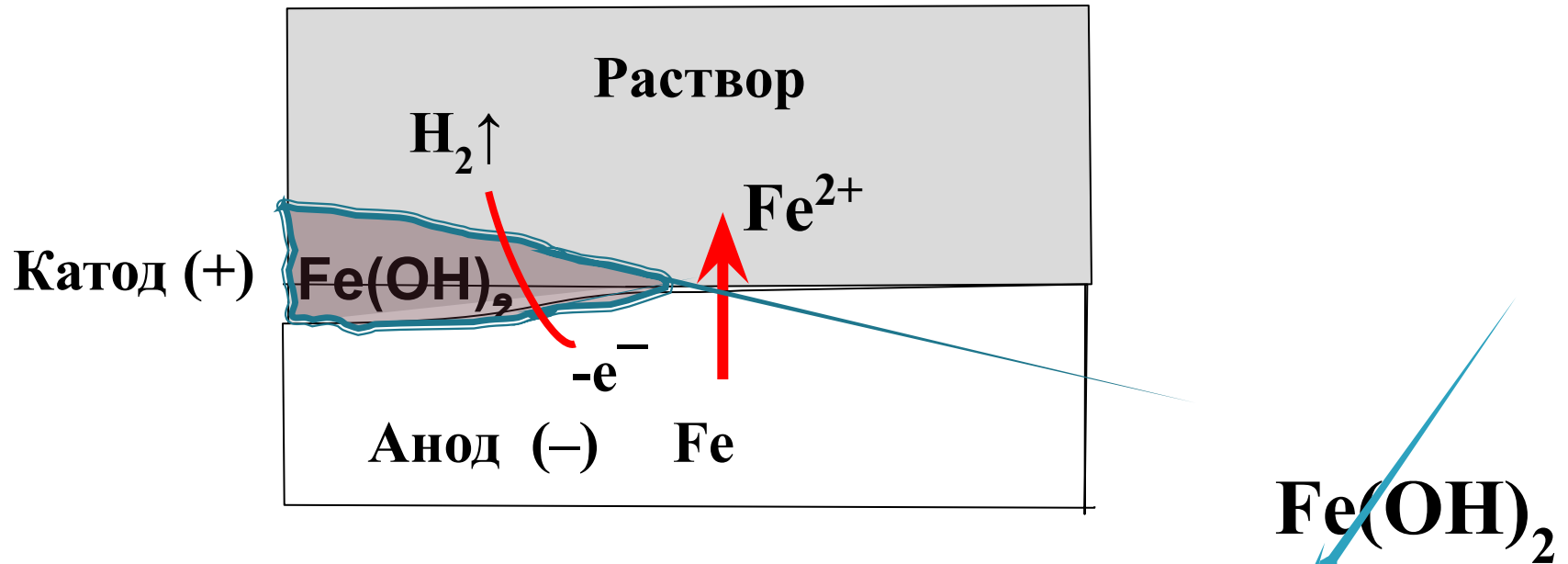


$$\phi^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44\text{В},$$

$$\phi^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34\text{В}$$

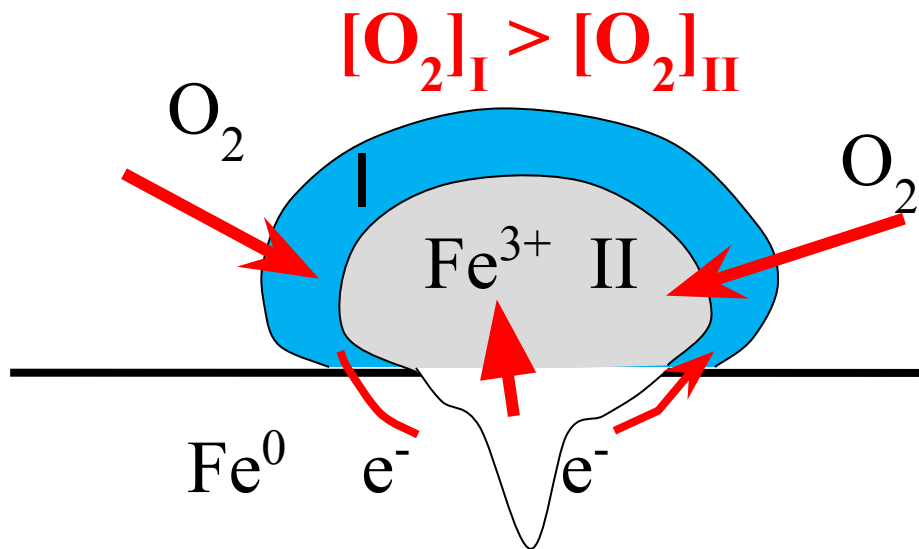


2. КОНТАКТ С ПРОДУКТОМ КОРРОЗИИ

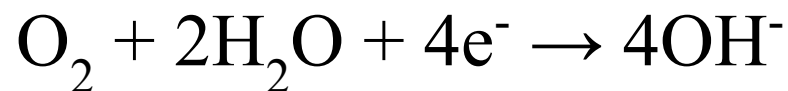


3. РАЗНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

$$\phi (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 + 0,03\lg[\text{O}_2] - 0,059\text{pH}$$



на катоде (+)К:



на аноде (-)А:

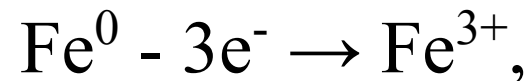
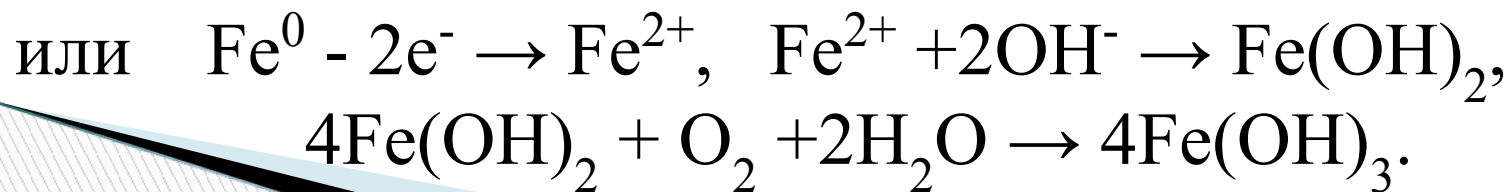


Схема аэрационной коррозии. $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3,$



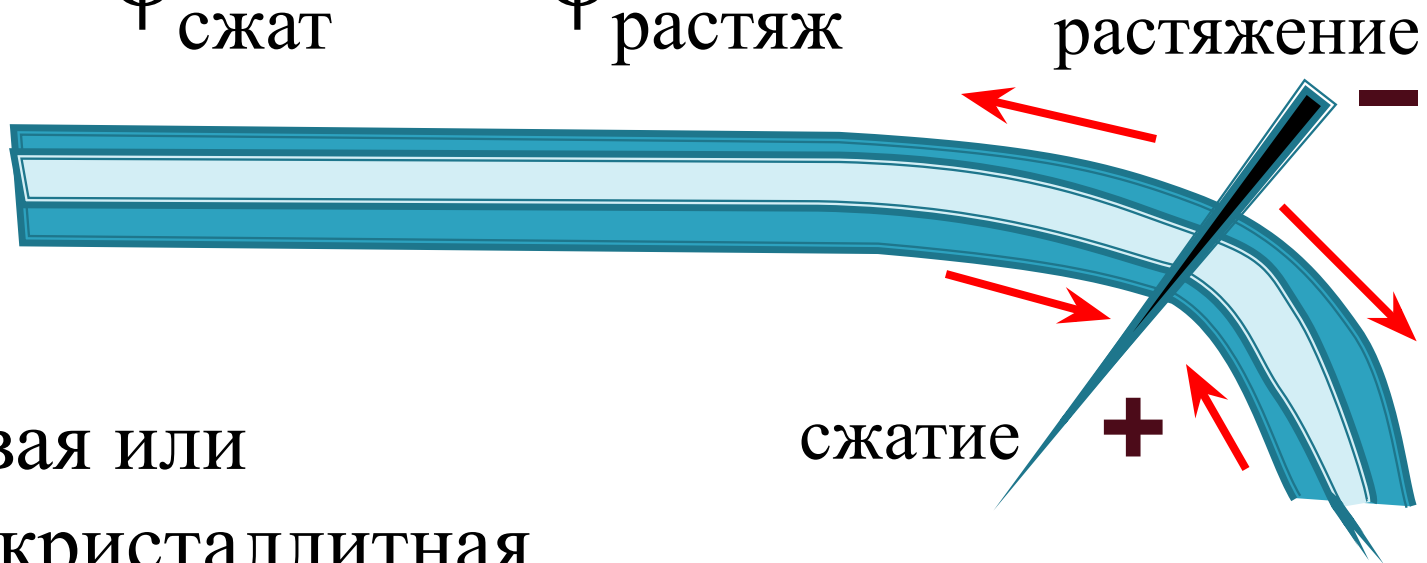
4. КОРРОЗИЯ ПОД МЕХАНИЧЕСКИМ НАПРЯЖЕНИЕМ

Статические напряжения могут понижать термодинамическую устойчивость металла, разрушать защитные пленки. При неравномерном распределении механических напряжений сжатые области кристаллической решетки металлов вследствие перераспределения электронов, заряжаются **положительно**, а растянутые - **отрицательно**.

При одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений происходит растрескивание металла (или ножевая коррозия) - один из наиболее опасных видов коррозионного разрушения.

4. Коррозия под механическим напряжением

$$\varphi_{\text{сжат}} > \varphi_{\text{растяж}}$$

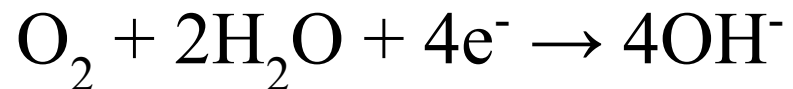


ножевая или
транскристаллитная
коррозия

на аноде (-) А:



на катоде (+) К:



ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

легирование
металлов

защитные
покрытия

электрохимическая
защита

обработка
коррозионной
среды

металлические

неметаллические

химические

внешним
током

протекторная

катодные

анодные

диффузионная
металлизация

лаки, краски

полимеры

гуммирование

силикаты,
эмали

смазки,
пасты

азотирование

пассивирование

фосфатирование

оксидирование

алитирование

хромирование

метод окунания

Катодное покрытие - это покрытие более активного металла менее активным. Пример: железо, покрытое оловом (луженое железо). Тип покрытия легко определяется при нарушении его целостности. При наличии тонкой плёнки влаги образуется гальваническая пара, в которой анодом являясь более активный металл - железо, а катодом - менее активный металл (олово - покрытие). Более активный металл - железо - будет окисляться, корродировать, а на менее активном металле - олове - будут протекать восстановительные процессы.

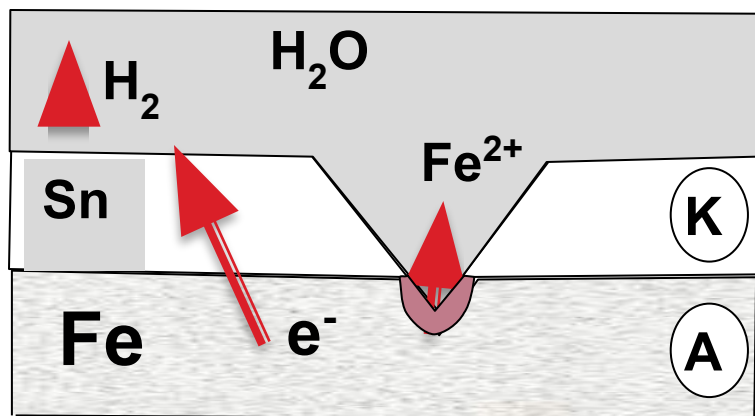
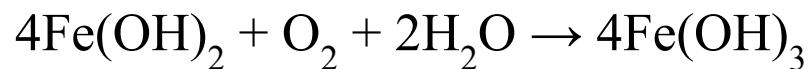
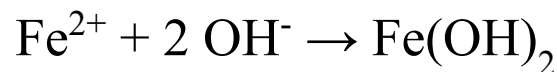
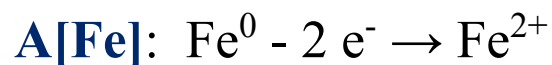
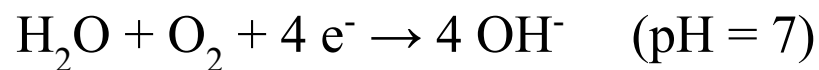
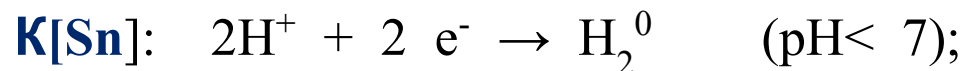


Схема коррозии

Принцип защиты основан на том, что менее активный металл более стоек к коррозии, и пока он сохраняет целостность, основной металл защищён от коррозионно-активной среды. В местах нарушения покрытия защищаемый металл будет подвергаться коррозии.

$$\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14B \quad \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B$$



Анодное покрытие - это покрытие менее активного металла более активным, например, железо - цинком (оцинкованное железо).

При нарушении целостности покрытия в образовавшемся гальваническом элементе металл покрытия (цинк) становится анодом и разрушается:

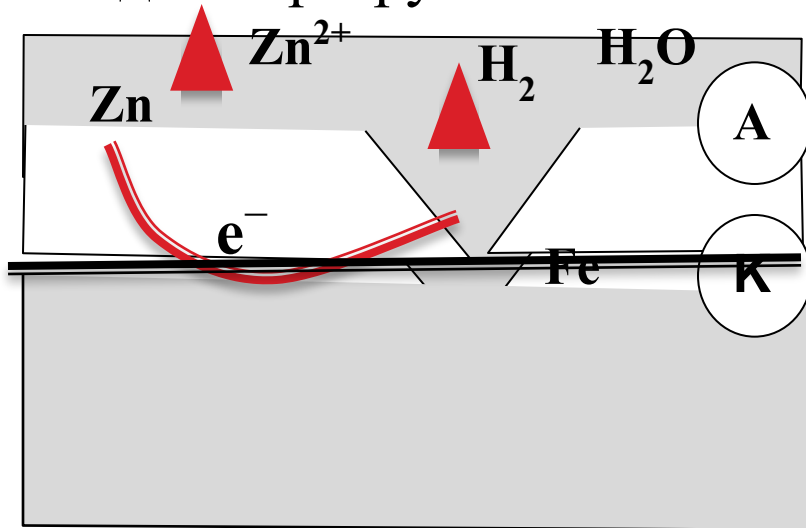
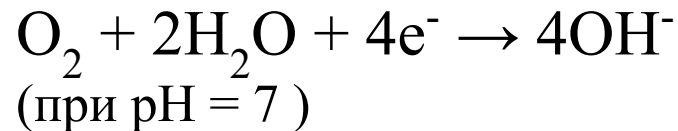
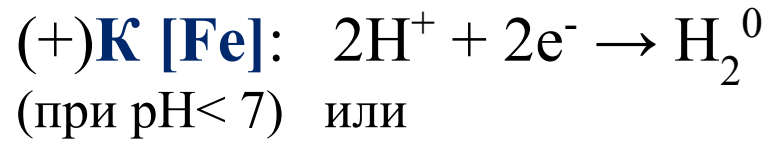
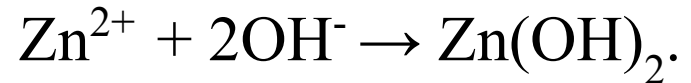
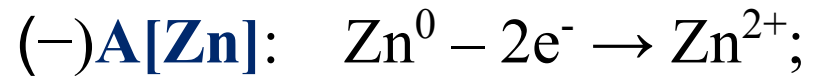
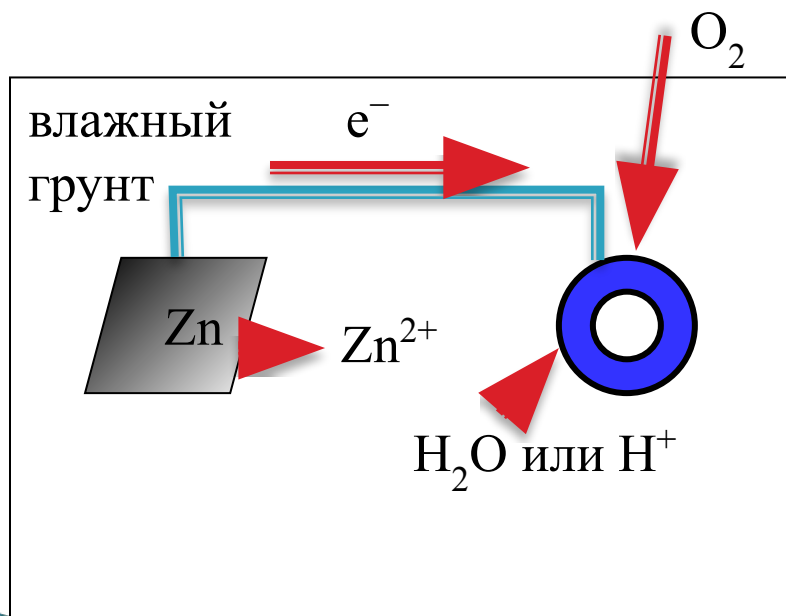


Схема коррозии

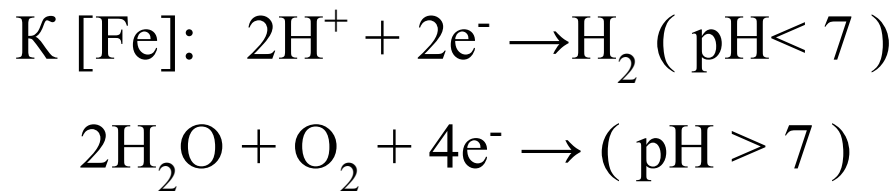
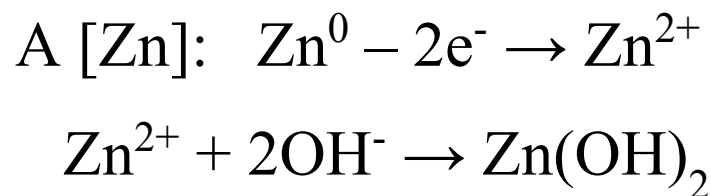
Таким образом, анодное покрытие будет защищать основной металл и при нарушении его целостности.



Протекторная защита состоит в том, что к защищаемой конструкции присоединяется более активный металл (протектор). На рисунке представлена схема протекторной защиты трубопровода, находящегося во влажном грунте. К трубопроводу присоединен цинк, образуется гальванический элемент, в котором протектор-цинк, как более активный металл, будет посылать свои ионы во влажную почву, а по проводнику будут двигаться электроны к защищаемому объекту, т.е. протектор является анодом, а трубопровод – катодом.

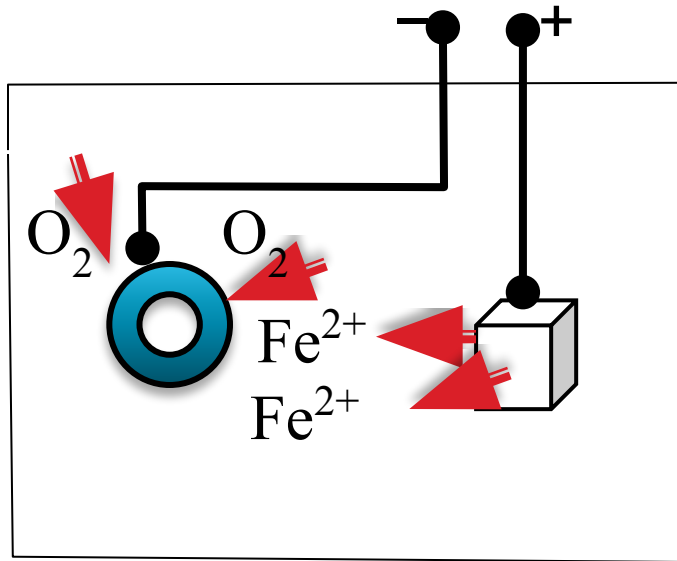


Рисунок



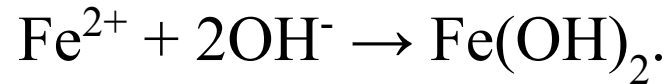
В качестве протектора для защиты стальных конструкций применяют чистый цинк или сплавы алюминия с цинком, а также сплавы на основе магния.

Защита внешним током или катодная защита - защита металла от коррозии с помощью постоянного тока от внешнего источника. Защищаемый объект (трубопровод) присоединяется к отрицательному полюсу источника тока, т.е. в качестве катода, а к положительному, аноду - железный лом (или старый рельс), который разрушается, сохраняя тем самым трубопровод.

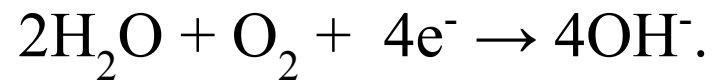


Рисунок

Анод (старый рельс):



Катод (трубопровод):



Катодную защиту применяют для защиты от коррозии подземных металлических сооружений: нефте-, газо-, водопроводов и др.

