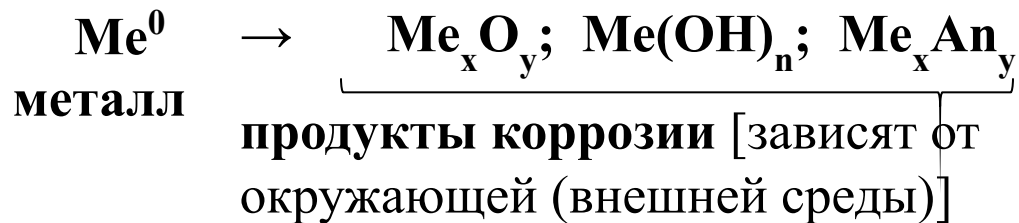
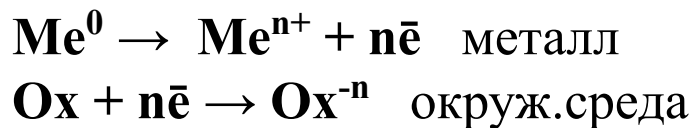


8. Коррозия металлов

Самопроизвольный физико-химический процесс взаимодействия материалов с внешней (коррозионной) средой, приводящий к их разрушению или изменению их эксплуатационных характеристик.

Причина - термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из металла (основной конструкционный материал) и компонентов окружающей среды - ($\Delta_r G < 0$)



Скорость общей коррозии

Массовый показатель $K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \left[\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{сут}} \right]$
(скорость убыли массы Me)

Глубинный показатель $\Pi = \frac{h}{\tau} \left[\frac{\text{мм}}{\text{год}} \right]$
(скорость проникновения)

10-балльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	0,005	3
Стойкие	до 0,01	4
	до 0,05	5
Пониженно-стойкие	до 0,1	6
	до 0,5	7
Малостойкие	до 1,0	8
	до 5,0	9
Нестойкие	Свыше 10,0	10

	20% HCl	20% KOH	Морская вода
Алюминий	9-10	10	5
Магний	10	3-4	10
Сталь 3	9-10	1-2	6-7
Платина	1-2	1-2	1

Классификация коррозионных процессов (по различным признакам)

• по *геометрич.характеру* коррозионных разрушений поверхности или объёма металла

Сплошная(общая) коррозия:
равномерная; неравномерная

Местная(локальная,точечная):
пятна; язвы; ПИТТИНГ

Газовая

Атмосферная

• по *составу* коррозионной среды

В жидких средах: электролитах и неэлектролитах ...

• по *механизму* коррозионного процесса

Химическая коррозия

Электрохимическая коррозия

• по *характеру дополнительных воздействий* с действием корр.среды

Механические нагрузки

Радиация; блуждающие токи...

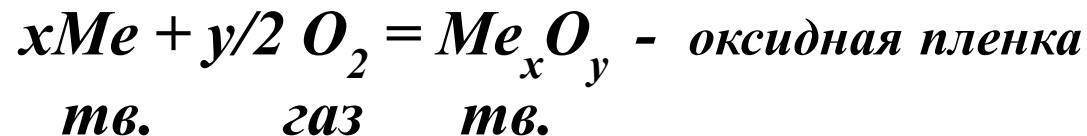
8.1 Химическая коррозия

Гетерогенная окислительно-восстановительная реакция (между Me и окислителем). Окисление металла и восстановление окислителя окружающей среды протекает в одном акте при непосредственном переходе электронов металла на окислитель с образованием продуктов коррозии.

Коррозионная среда не проводит электрический ток →
коррозия газовая и в неэлектропроводных жидкостях

Высокотемпературная газовая коррозия (нет конденсации паров окислителя)

окислитель - газ: атмосферный кислород (O_2); CO_2 ; пары воды; SO_2 ; Cl_2 ; ...
Для большинства Me $\Delta G < 0$ при взаимодействии с O_2 – **самопризв.окисление**

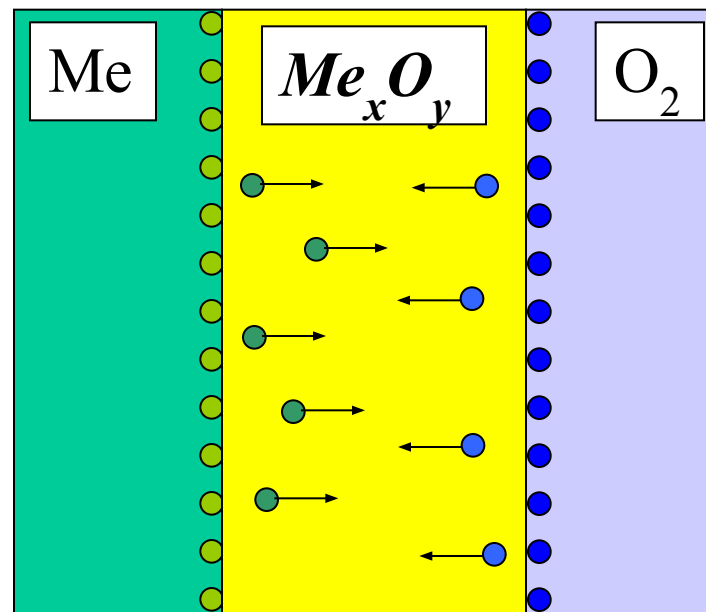


- это гетерогенная химическая реакция **с изменением поверхности:**
на границе раздела металл-газовая среда возникает **пленка твёрдых продуктов окисления** (продукт окисления - оксидная плёнка $Me_x O_y$)

Схема роста оксидной пленки

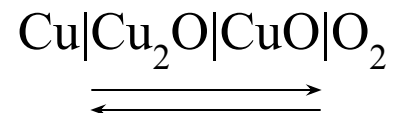
1. Переход в оксидную пленку иона Me^{n+} ; \bar{e}
2. Диффузия ионов Me^{n+} ; \bar{e}

1. Сорбция молекул O_2 , диссоциация и ионизация
 $O + 2\bar{e} \rightarrow O^{2-}$
2. Диффузия ионов O^{2-}



● → ион Me^{n+} ← ● Ион O^{2-}

Пример



Кинетика роста оксидных пленок

(определяется свойствами оксидной пленки и температурой)

Кинет. уравн. роста оксидной пленки ($xMe + y/2 O_2 = Me_x O_y$) для газ. коррозии-зависимость толщины пленки (δ) от времени (t); (r – скорость газовой коррозии) имеют две формы:

$$\text{дифференциальное уравнение} - r = \frac{d\delta}{dt}$$

$$\text{интегральное уравнение} - \delta = f(t)$$

Коррозия - гетерогенная хим.реакция (может протекать в кинетич. или диффузионном режиме - разные законы изменения δ во времени

- лимитируется скоростью подвода(отвода) реагентов или
- лимитируется скоростью химической реакции

1. Лимитирующая стадия химическая реакция (плёнка несплошная, пористая). Закон действующих масс (ЗДМ) для реакции окисления Me:

$$r = \frac{d\delta}{dt} = k \cdot p_{O_2} = k$$

$$p_{O_2} - const$$

$$\rightarrow \int d\delta = \int k \cdot dt \rightarrow$$

$$\delta(t) = k \cdot t + const$$

Линейный закон роста
(щелочные и щ/з Me)

Кинетика роста оксидной пленки

2. Лимитирующая стадия диффузия (наличие сплошной оксидной плёнки).
Скорость коррозии (роста пленки) определяется законами диффузии (С-конц. O_2):

$$\frac{d\delta}{dt} = -D \cdot \text{grad}C = \frac{k''}{\delta}$$

$$\rightarrow \int \delta \cdot d\delta = \int k'' \cdot dt \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \delta^2 = k'' \cdot t + const$$

$$\text{grad}C = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_{\text{пов}} - C_{\text{среда}}}{\delta} = -\frac{C_{\text{среда}}}{\delta}$$

$$C_{\text{пов}} \approx 0$$

$$\delta(t) = \sqrt{k \cdot t + const}$$

Параболический закон роста
(Fe, Co, Ni, Cu и др.)

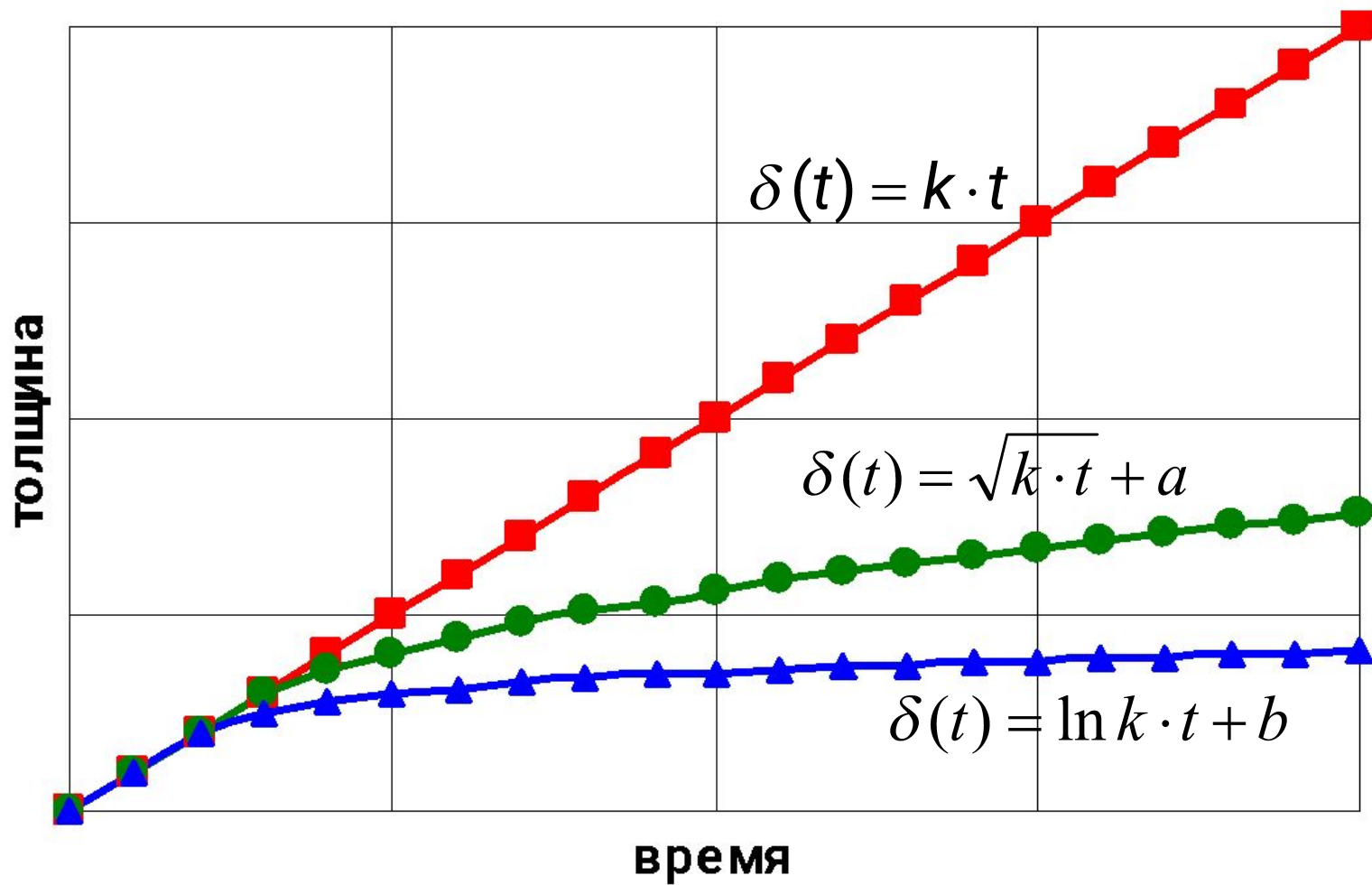
$$3. D \rightarrow 0 \quad \delta(t) \rightarrow \delta_{\text{max}} - const$$

$$\delta(t) = \ln k \cdot t + b$$

$\delta < 40$ нм – тонкие, невидимые пленки
 $\delta \sim 40 - 500$ нм – «цвета побежалости»
 $\delta > 500$ нм – «окалина»

Логарифмический закон роста
(Al, Cr)-замедление диффузии
при росте толщины плёнки

Кинетика роста пленки



Факторы, влияющие на скорость газовой коррозии (определяется св-вами оксидной пленки)

1. Защитные свойства пленок – определяет природа Me

- сплошность
- адгезия (сцепление с поверхностью Me)
- механические свойства
- коэффициент линейного расширения

ЗАЩИТА :

- легирование Me
- защитные покрытия (высокотемпературные)

2. Температура (возрастание скорости газ.коррозии с ростом T-экспонента)

$$\bullet \sim e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

- изменение кинетического закона роста пленок;
- разрушение пленок при колебании T (термич.напряжения→трещины)

3. Состав газовой среды

- рост концентрации (парциальное давление) газа-окислителя→рост скорости коррозии(диффузии)
- пары H₂O, соединен. S и др.рост → скорости коррозии

•защитные среды
(инертные газы, вакуум)

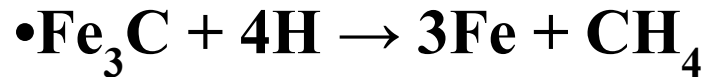
8.2 Водородная коррозия (охрупчивание)

Уменьшение пластичности металла (охрупчивание) в газовой среде содержащий водород (H_2) из-за растворения водорода в металле => разрушение Me конструкций

Протекают процессы:

Сорбция водорода на поверхности Me с последующей диссоциацией: $H_2 \rightarrow 2 H$

Диффузия атомов **H** в объём Me и **возможные процессы:**

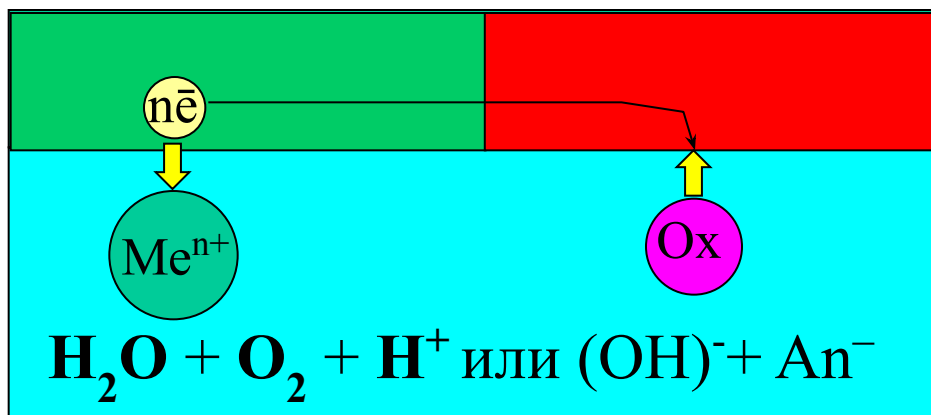


- **Образование газовых полостей («пузырей»)** [рекомбинация $2 H \rightarrow H_2$,] =>равновесие : газ(H_2) в полость<=>газ (H_2) из полости (при давлении **2000 ат** – большие **внутренние напряжения** в объёме металла, **потеря пластичности(охрупчивание)**)

8.3 Электрохимическая коррозия

- контакт металла с электролитом (водные растворы)
- образование участков с различными значениями электродных потенциалов

$$(\varphi_A) \text{ или } E_A < (\varphi_K) \text{ или } E_K$$



• короткозамкнутый гальванический элемент (гальванопара)

• электродные реакции разделены в пространстве и времени

окисление Me (А: $Me^0 \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$) – анод(А)(-)

восстановление (К: $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$) – катод(К)(+)

окислителей - компонентом окружающей среды

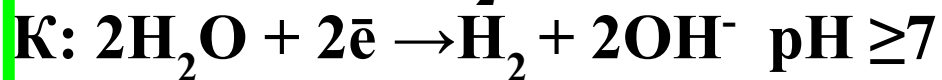
Электродные реакции

анодные – окисления Me, **катодные** –восстановления
(деполяризации) **A: Me⁰ → Meⁿ⁺ + nē**

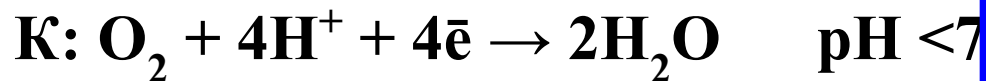
Деполяризация – компенсация заряда в катодном процессе

электролит: **H₂O + O₂ + H⁺ +
An⁻**

Водородная деполяризация



Кислородная деполяризация

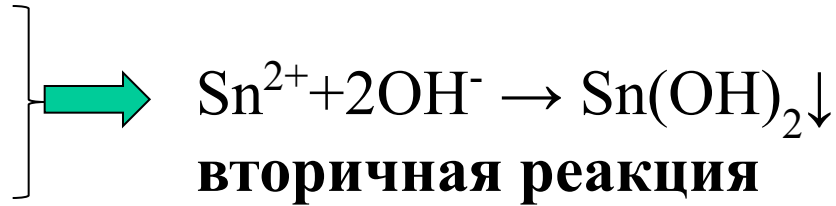
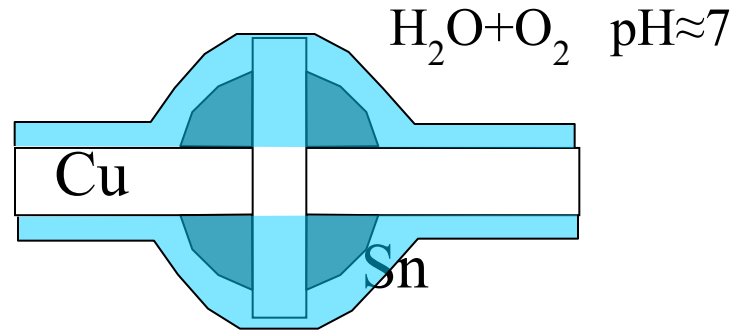
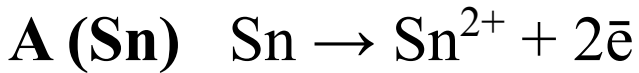


Гальванопары

•макрогальванопары

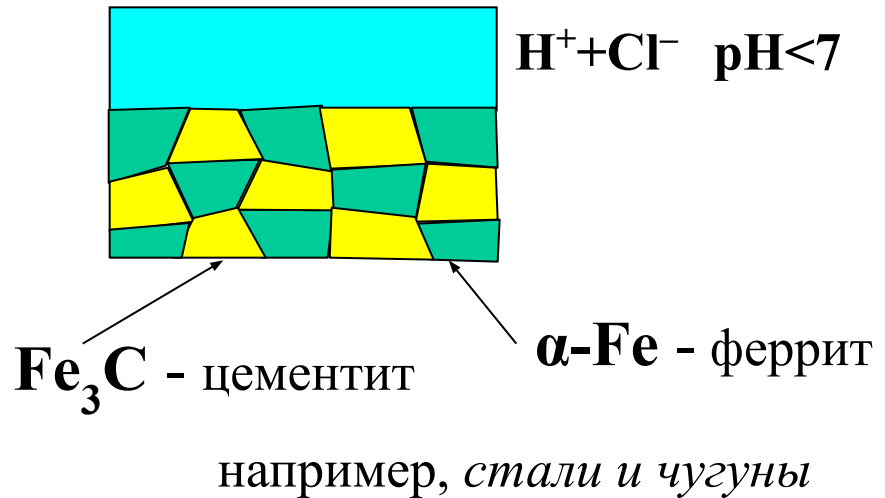
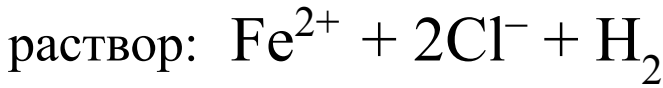
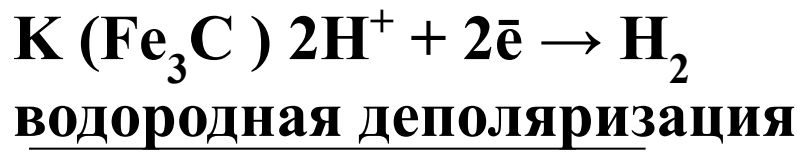
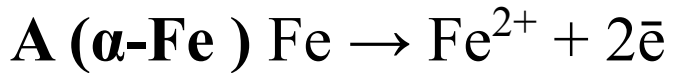
$$E^0_{Cu} = +0.34 \text{ В} - \text{катод}$$

$$E^0_{Sn} = -0.14 \text{ В} - \text{анод}$$



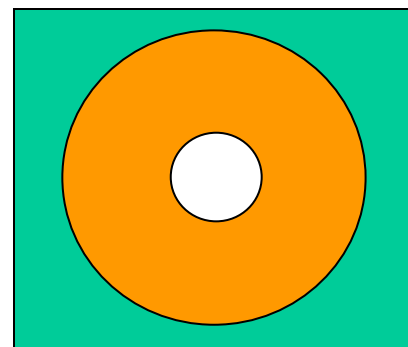
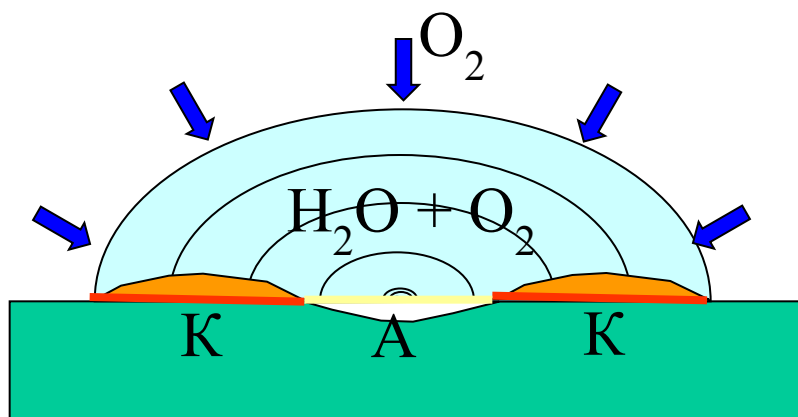
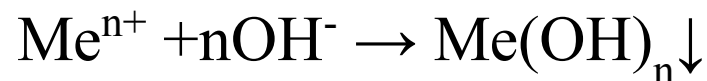
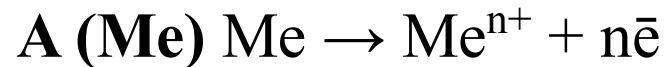
•микрогальванопары

-эвтектические сплавы



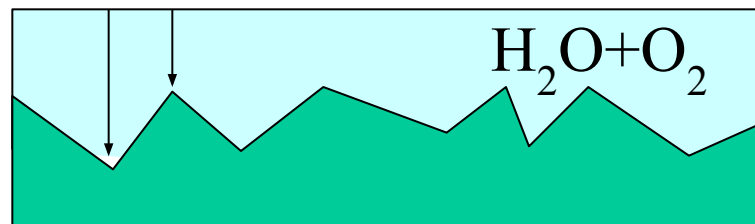
•неоднородность среды (С, Т, рН....)

- коррозия под каплей воды
(**неравномерная аэрация**)

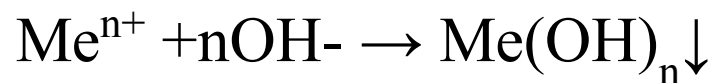
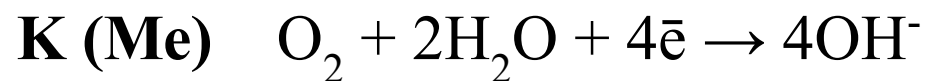
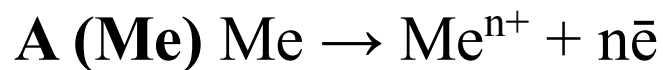
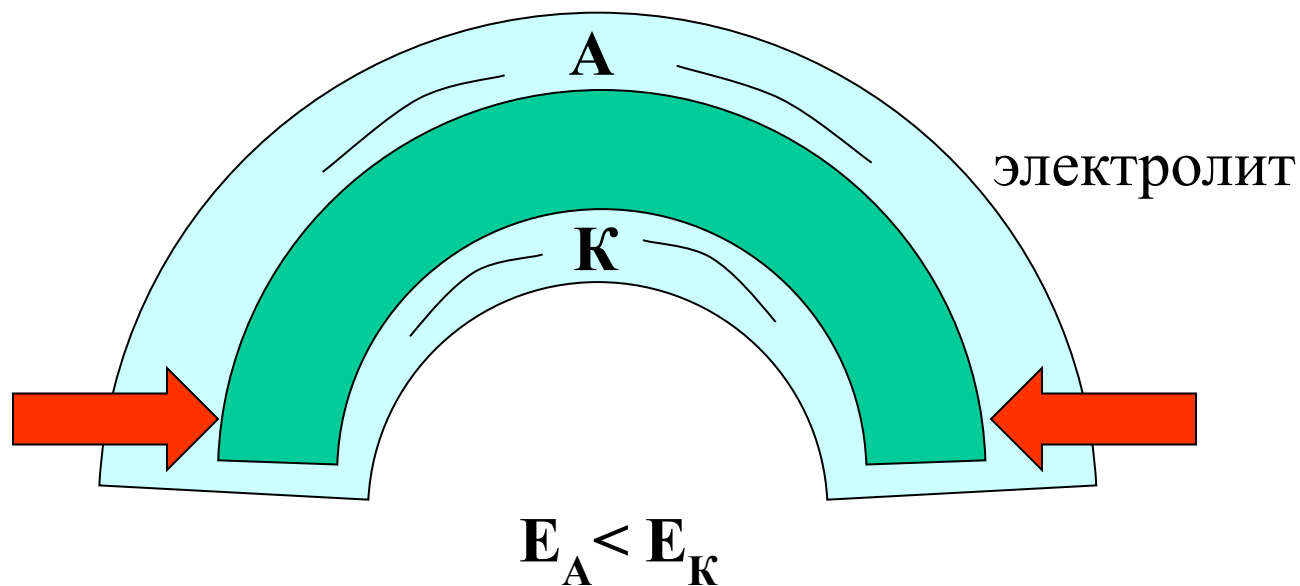


$$\varphi_{\text{А}} < \varphi_{\text{К}}$$

- коррозия деталей
неоднородной
(сложной) поверхности



•механические напряжения



Термодинамические условия коррозии металлов

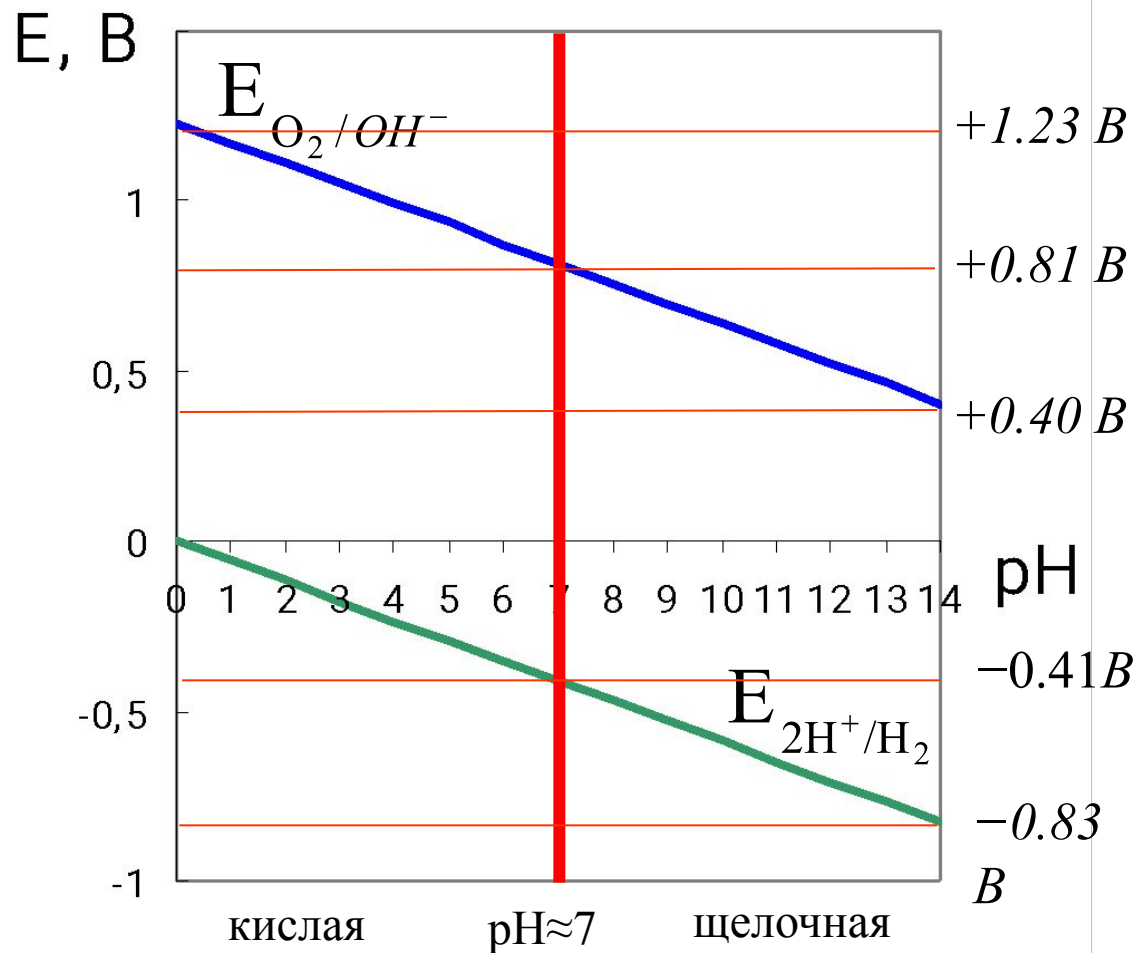
$$\Delta_r G < 0$$

$$E_A < E_K$$

анод – металл

катод - кислородный или
водородный электроды

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} < \varphi_{OH^-/O_2}, \varphi_{2H^+/H_2}$$



$$E_{Au^{3+}/Au}^0 = +1.50B$$

$$E_{Pt^{2+}/Pt}^0 = +1.19B$$

$$E_{Ag^+/Ag}^0 = +0.80B$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.34B$$

$$E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0.14B$$

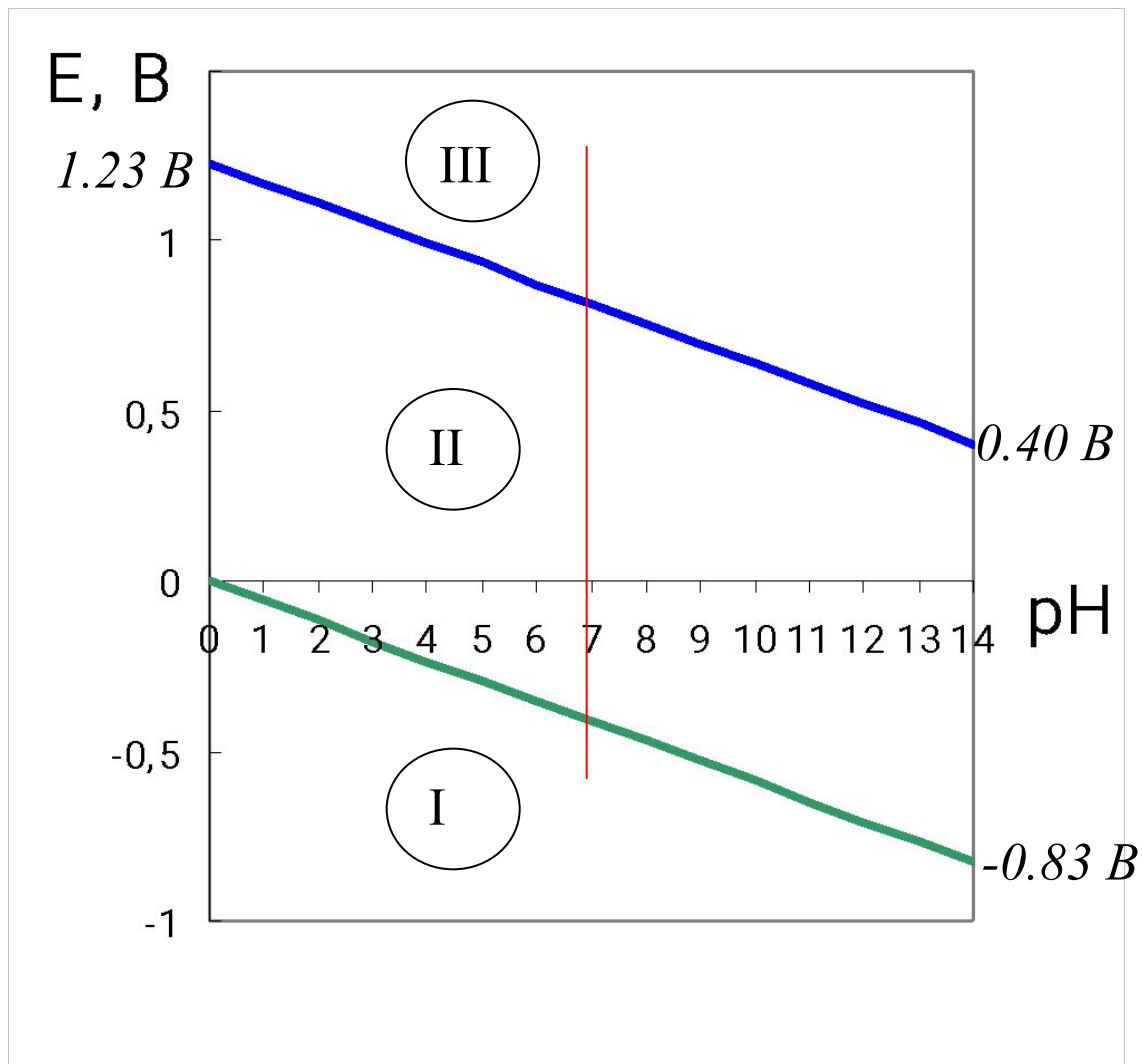
$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44B$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76B$$

$$E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1.66B$$

$$E_{K^+/K}^0 = -2.93B$$

Диаграмма воды

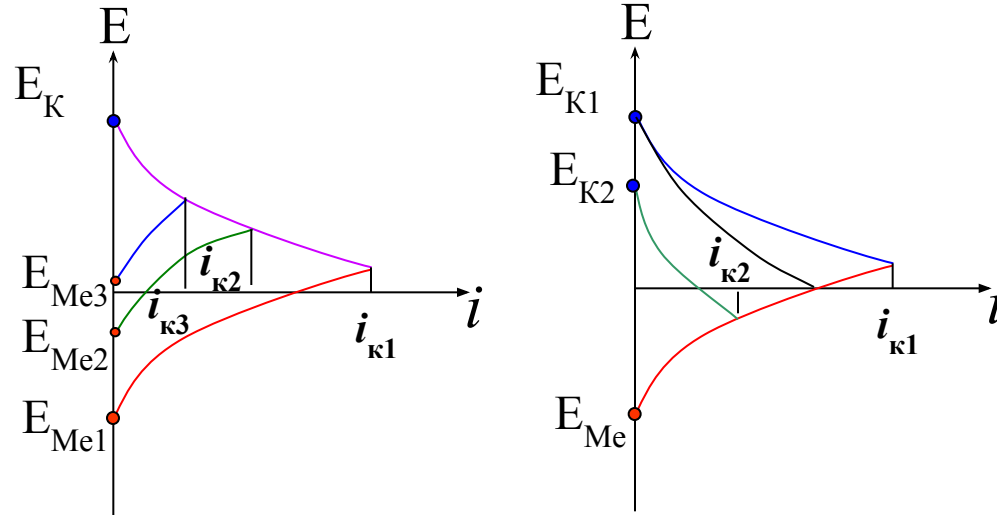


Факторы влияющие на скорость коррозии

$$r_{\text{корр}} \sim i_{\text{корр}}$$

$$i = \frac{I}{S}$$

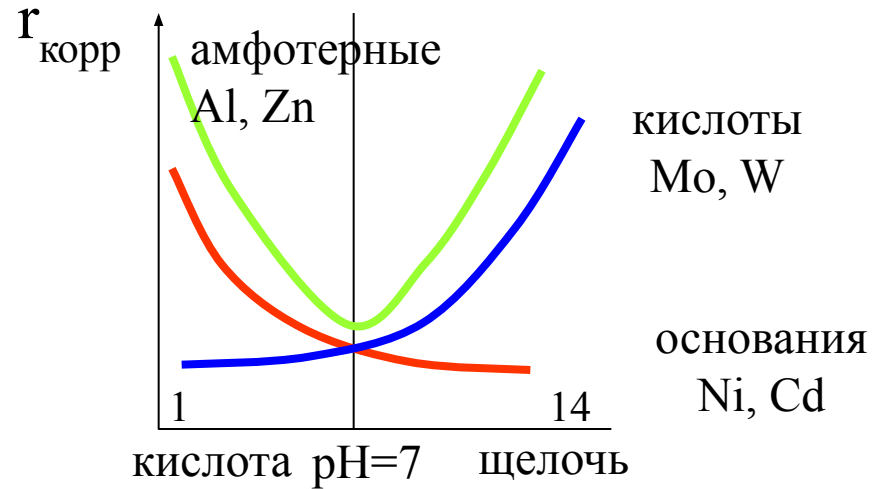
• ЭДС гальванопары



• поляризация

• pH среды

защитные свойства пленки
продуктов коррозии



• Температура $\sim e^{-\frac{Ea}{RT}}$; деаэрация