

Химическая коррозия

- ▣ **Химическая коррозия** - это вид коррозионного разрушения металла, связанный с взаимодействием металла и коррозионной среды, при котором одновременно окисляется металл и происходит восстановление коррозионной среды. Химическая коррозия не связана с образованием, а также воздействием электрического тока.

К химической коррозии относятся:

- ▣ - газовая коррозия - коррозионное разрушение под воздействием газов при высоких температурах;
- ▣ - коррозия в жидкостях-неэлектролитах.

Газовая коррозия

- **Газовая коррозия** - наиболее распространенный вид химической коррозии. При высоких температурах поверхность металла под воздействием газов разрушается. Это явление наблюдается в основном в металлургии (оборудование для горячей прокатки,ковки,штамповки, детали двигателей внутреннего сгорания и др.)
- Самый распространенный случай химической коррозии – взаимодействие металла с кислородом.
- **Скорость протекания газовой коррозии** определяется несколькими факторами: температуры окружающей среды, природы металла или состава сплава, характера газовой среды, времени контакта с газовой средой, от свойств продуктов коррозии.
- Процесс химической коррозии во многом зависит от характера и свойств образовавшейся на поверхности оксидной пленки.

- **Процесс появления на поверхности оксидной пленки можно условно разделить на две стадии:**
- - на поверхности металла, которая непосредственно контактирует с атмосферой, адсорбируются молекулы кислорода;
- - металл взаимодействует с газом с образованием химического соединения.
- На первой стадии между поверхностными атомами и кислородом возникает ионная связь: атом кислорода забирает у металла два электрона. При этом возникает очень сильная связь, намного сильнее, чем связь кислорода с металлом в окисле. Возможно это явление наблюдается из-за действия на кислород поля, создаваемого атомами металла. После полного насыщения поверхности окислителем, что происходит почти мгновенно, при низких температурах за счет ванн-дер-вальсовых сил может наблюдаться и физическая адсорбция молекул окислителя.
- В результате образуется очень тонкая мономолекулярная защитная пленка, которая со временем утолщается, затрудняя подход кислорода.
- На второй стадии, из-за химического взаимодействия, окислительный компонент среды отнимает у металла валентные электроны и с ним же реагирует, образуя продукт коррозии.
- Если образовавшаяся оксидная пленка будет обладать хорошими защитными свойствами - она будет тормозить дальнейшее развитие процесса химической коррозии. Кроме того, оксидная пленка очень сильно влияет на жаростойкость металла.

Существует три вида пленок, которые могут образоваться:

- тонкие (невидимые невооруженным глазом);
- средние (дают цвета побежалости);
- толстые (хорошо видны).

Чтобы оксидная пленка была защитной, она должна отвечать некоторым требованиям: не иметь пор, быть сплошной, хорошо сцепляться с поверхностью, быть химически инертной по отношению к окружающей ее среде, иметь высокую твердость, быть износостойкой.

Если пленка рыхлая и пористая, кроме того имеет еще плохое сцепление с поверхностью - она не будет обладать защитными свойствами.

Если пленка сплошная то, соответственно, она защитная.

Даже уже образовавшаяся сплошная пленка не прекращает своего взаимодействия с металлом и окислительной средой.

Химическая коррозия в жидкостях-неэлектролитах

Жидкости-неэлектролиты - это жидкие среды, которые не являются проводниками электричества. К ним относятся: органические (бензол, фенол, хлороформ, спирты, керосин, нефть, бензин); неорганического происхождения (жидкий бром, расплавленная сера и т.д.). Чистые неэлектролиты не реагируют с металлами, но с добавлением даже незначительного количества примесей процесс взаимодействия резко ускоряется. Присутствие в жидкостях-неэлектролитах влаги обеспечивает интенсивное протекание коррозии уже по электрохимическому механизму.

.

Влияние внешних и внутренних факторов на скорость протекания химической коррозии.

- На скорость химической коррозии очень сильное влияние оказывает температура. При ее повышении процессы окисления идут намного быстрее.
- Особенно сильно влияет переменный нагрев и охлаждение. В защитной пленке вследствие появления термических напряжений образуются трещины. Сквозь трещины окислительный компонент среды имеет непосредственный доступ к поверхности. Формируется новая оксидная пленка, а старая - постепенно отслаивается.
- Большую роль в процессе коррозии играет состав газовой среды. Но это индивидуально для каждого металла и изменяется с колебаниями температур.
- Скорость окисления зависит от состава сплава. На скорость протекания химической коррозии влияет и характер обработки поверхности. Если поверхность гладкая, то она окисляется немного медленнее, чем бугристая поверхность с дефектами.

Электрохимическая коррозия

- Под электрохимической коррозией подразумевают процесс взаимодействия металлов с электролитами в виде водных растворов, реже с неводными электролитами, например, с некоторыми органическими электропроводными соединениями или безводными расплавами солей при повышенных температурах.
- Сложность этого процесса заключается в том, что на одной и той же поверхности происходят одновременно два процесса, противоположные по своему химическому смыслу: окисление металла и восстановление окислителя. Оба процесса должны протекать сопряженно, чтобы сохранялось равенство числа электронов, отдаваемых металлом и присоединяющихся к окислителю в единицу времени. Только в этом случае может наступить стационарное состояние.

Причины возникновения местных гальванических элементов

- 1) неоднородность сплава
 - неоднородность мет. фазы, обусловленная неоднородностью сплава и наличием микро- и макровключений;
 - неравномерность окисных пленок на поверхности за счет наличия макро- и микропор, а также неравномерного образования вторичных продуктов коррозии;
 - наличие на поверхности границ зерен кристаллов, выхода дислокации на поверхность, анизотропность кристаллов.
- 2) неоднородность среды
 - область с ограниченным доступом окислителя будет анодом по отношению к области со свободным доступом, что ускоряет электрохимическую коррозию.
- 3) неоднородность физических условий
 - облучение (облученный участок - анод);
 - воздействие внешних токов (место входа блуждающего тока - катод, место выхода - анод);
 - температура (по отношению к холодным участкам, нагретые являются анодами) и т. д.

При работе гальванического элемента одновременно протекает два электродных процесса:

Анодный - ионы металла переходят в раствор. Происходит реакция окисления.

Катодный - избыточные электроны ассимилируются молекулами или атомами электролита, которые при этом восстанавливаются. На катоде проходит реакция восстановления.

Торможение анодного процесса приводит к торможению и катодного. *Коррозия металла происходит именно на аноде.*

Внутренние факторы электрохимической коррозии

▣ Состояние поверхности металла

- ▣ Большое влияние на скорость и характер процесса электрохимической **коррозии** оказывает состояние поверхности металла. Качественная обработка поверхности (тонкая шлифовка, полировка) повышают коррозионную стойкость металла, особенно в атмосферных условиях. На поверхности хорошо отполированного металла не скапливается влага, различные загрязнения. При контакте с агрессивной средой образуется более равномерная и сплошная **защитная пленка**.
- ▣ Наибольшей коррозионной активностью отличается только что обработанная поверхность металла, поэтому для ее защиты применяют пассивирование, нанесение смазок и другие методы.

▣ Термодинамическая устойчивость металла

- ▣ Термодинамически устойчивый в определенной коррозионной среде металл не подвергается разрушению в данных условиях.
- ▣ При помощи сравнения обратимых потенциалов катодного и анодного процессов или же знака изменения изобарно-изотермического потенциала процесса можно определить, возможно ли самопроизвольное разрушение металла.
- ▣ Большое влияние на термодинамическую устойчивость металла оказывают условия коррозионной среды. Одни металлы термодинамически устойчивы (не корродируют) в одних условиях, а другие – в других.

▣ Кристаллографический фактор

- ▣ На коррозионную стойкость металла влияет также его кристаллическая структура и распределение атомов в решетке. Металл с плотноупакованной решеткой отличается зачастую повышенной коррозионной стойкостью..

▣ Гетерогенность сплавов и величина зерна

- ▣ Влияет на коррозионную стойкость сплавов и их гетерогенность, т.е. разнородность структуры. Анодные включения, в зависимости от их распределения в сплаве, могут сильно усилить скорость коррозии металла.
- ▣ Катодные включения, в зависимости от характера контроля коррозионного процесса, могут почти не влиять на скорость коррозии, увеличивать либо уменьшать ее.

▣ Механический фактор

- ▣ Распространенными условиями эксплуатации металлоконструкций являются одновременное воздействие на металл механических напряжений и коррозионной среды. Напряжения могут быть внешние (нагрузки приложенные извне) и внутренне (результат деформаций и др.), постоянные и переменные, кавитационные воздействия либо истирающие.
- ▣ Механический фактор на скорость электрохимической коррозии влияет очень сильно, т.к. под воздействием напряжений разрушаются защитные оксидные пленки, происходят различные фазовые превращения, снижается термодинамическая устойчивость металла, усиливается электрохимическая гетерогенность металла.

Внешние факторы электрохимической коррозии

▣ Влияние температуры на электрохимическую коррозию

Температура оказывает значительное влияние на ход процесса электрохимической коррозии, т.к. изменяет растворимость вторичных продуктов коррозии, деполяризатора, влияет на скорость диффузии, степень анодной пассивности, перенапряжение процессов на электродах и др.

Если процесс электрохимической **коррозии** протекает в нейтральных растворах (с кислородной деполяризацией), то повышение температуры электролита ускоряет диффузию окисляющего компонента среды (кислорода) к металлу, но уменьшает его растворимость в растворе, снижает перенапряжение ионизации кислорода.

Разная температура на отдельных участках металлической конструкции может привести к возникновению коррозионных термогальванических пар, т.е. одна часть конструкции будет корродировать с повышенной скоростью.

▣ Влияние pH раствора

pH показывает активность в растворе водородных ионов и оказывает сильное влияние на скорость электрохимической коррозии, изменяя потенциал катодных деполяризационных процессов (тех, в которых участвуют водородные ионы). Кроме того показатель pH электролита влияет на возможность образования окисных пленок, перенапряжение реакций на электродах.

▣ Влияние скорости движения раствора на скорость электрохимической коррозии

При перемешивании электролита диффузия кислорода к поверхности металла облегчается и довольно часто меняется характер процесса.