

Коррозия металлов

План лекции

1. Способы классификации
2. Показатели коррозии
3. Механизм электрохимической коррозии
4. Термодинамика электрохимической коррозии
5. Методы защиты металлов от коррозии
6. Выводы

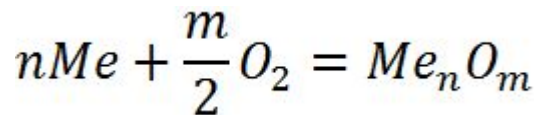
Коррозия

Самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их взаимодействия с окружающей средой

Классификация по механизму взаимодействия металлов с внешней средой

Химическая коррозия – коррозия металла в средах, не проводящих электрический ток (газы O_2 , Cl_2 , HCl , SO_2 , CO_2 и жидкая среда неэлектролитов: бром, расплавленная сера, бензол, фенол, нефть, керосин, смазочные масла)

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость (водные растворы кислот, щелочей, солей)



Классификация по виду коррозионной среды и условиям протекания

Газовая коррозия – химическая коррозия металлов в газовой среде при минимальном содержании влаги (не более 0,1 %) или при высоких температурах (в химической и нефтехимической промышленности).
Атмосферная – коррозия металлов в атмосфере воздуха или любого влажного газа.

Подземная коррозия

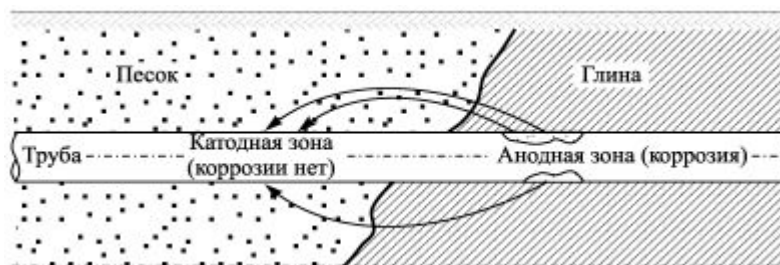


Схема коррозии подземного трубопровода

Биокоррозия

Контактная коррозия

Радиационная коррозия

Коррозия внешним током и коррозия блуждающим током

Коррозия под напряжением – коррозия, вызванная одновременным воздействием коррозионной среды и механических напряжений (автоклавы, паровые котлы, турбины)

Коррозионная кавитация – разрушение металла, обусловленное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды

Фреттинг-коррозия – коррозия, вызванная одновременно вибрацией и воздействием коррозионной среды
Морская коррозия

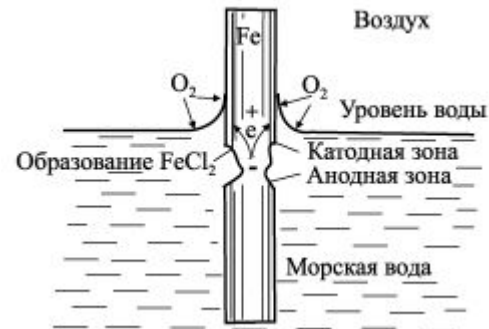
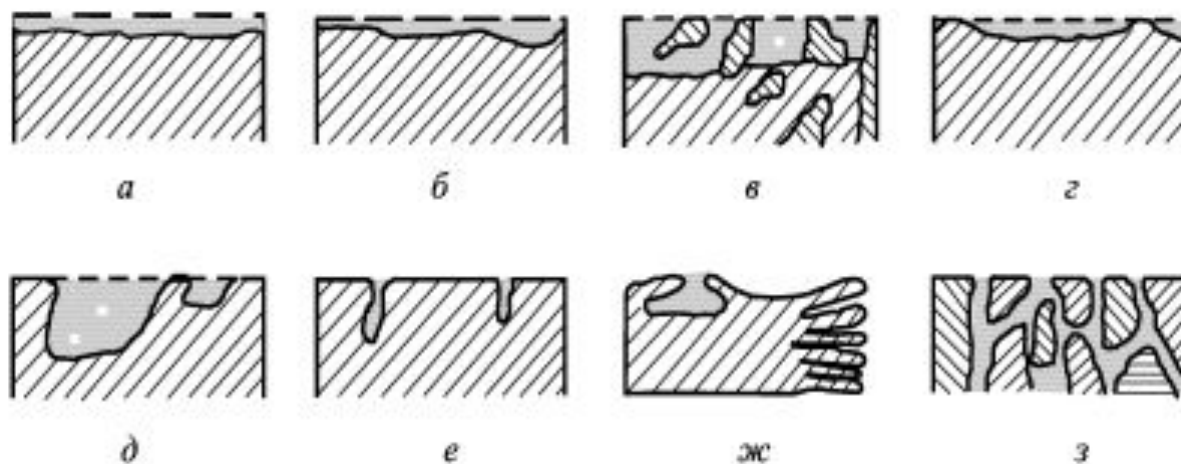


Схема коррозии железа,
погруженного в морскую воду

Классификация по характеру коррозионных разрушений



Виды коррозии:

a - сплошная равномерная; б - сплошная неравномерная; в - структурно-избирательная; г - пятнами; д - язвами; е - точками (питтинговая); ж - подповерхностная; з - межкристаллитная

Показатели коррозии

Истинная или мгновенная дифференциальная скорость коррозии в момент времени t :

$$K = dy/dt$$

Средняя интегральная скорость:

$$K = \Delta y / \Delta t$$

где y – показатель коррозии: глубинный; изменение массы; объемный; механический и др.

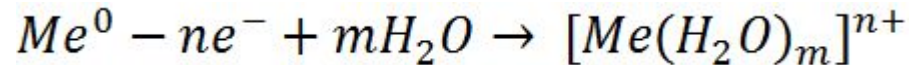
Глубинный показатель оценивает глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени (например, мм/год).

Массовый показатель характеризует изменение массы (m) образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла (S) и к единице времени t (г/ м²/ч):

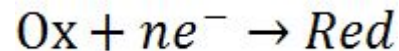
$$K_m^{\pm} = \frac{m}{S \cdot t}$$

Механизм электрохимической коррозии

Анодное окисление металла:



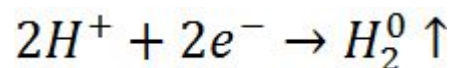
Катодное восстановление окислителя (Ох: H^+ , H_2O , O_2 , Cl^-):



Перенос электронов осуществляется на поверхности металла, а перемещение ионов – в электролите

Коррозия, при которой катодная реакция сопровождается выделением H_2 , называется коррозией с водородной деполяризацией:

В кислой среде:



В нейтральной и щелочной среде:

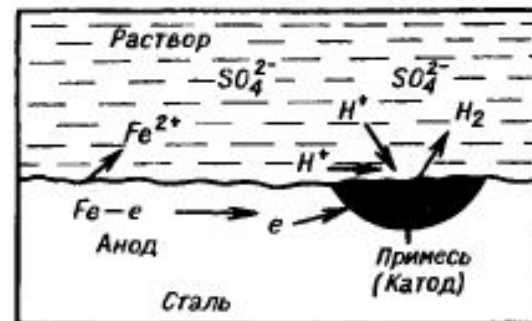
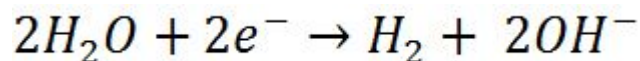
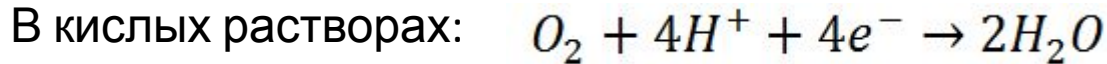


Схема коррозии стали в растворе H_2SO_4 с выделением H_2

$$\varphi_{2H^+/H_2}^p = 0,186 - 0,059 \cdot pH - \eta_{H_2}^K$$

Коррозия, при которой катодная реакция осуществляется с участием растворенного в электролите O_2 , называется коррозией с кислородной деполяризацией:



В нейтральной и щелочной средах:

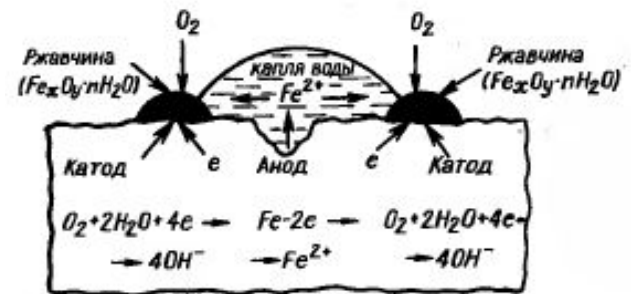
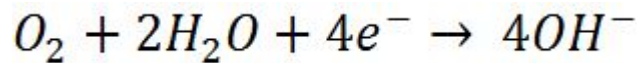


Схема коррозии стали при контакте с водой с поглощением O_2

$$\varphi_{O_2/OH^-}^p = 1,21 - 0,059pH - \eta_{O_2}^K$$

Термодинамика электрохимической коррозии

Для электрохимических реакций свободная энергия Гиббса:

$$G = -nFE$$

$$\Delta G < 0 \quad E > 0$$

$$E = \varphi_K^p - \varphi_A^p = \varphi_{\text{ок}}^p - \varphi_{\text{вос}}^p > 0$$

Условие возможности электрохимической коррозии с водородной и кислородной деполяризацией:

$$\varphi_{\text{ок}}^p > \varphi_{\text{вос}}^p$$

Методы защиты металлов от коррозии

Основным условием противокоррозионной защиты металлов является **уменьшение скорости коррозии**. Уменьшить скорость коррозии можно:

- путем подбора соответствующих коррозионностойких сплавов;
- изменением состава агрессивной среды (деэрация, удаление солей из воды, вакуумирование, ингибиторная защита);
- применением защитных покрытий (органические, например, лакокрасочные, и неорганические (гальванические, фосфатные));
- изоляцией металла от агрессивной среды слоем более стойкого материала;
- электрохимическими методами защиты (катодная, анодная).

Гальванические покрытия

Преимущества электроосаждения перед другими методами защиты от коррозии:

- позволяет регулировать толщину слоя;
- экономно расходовать цветные металлы;
- наносить покрытия из металлов, имеющих высокую температуру плавления: Cr, Ni, Cu, Ag, Pt.

Анодные и катодные покрытия

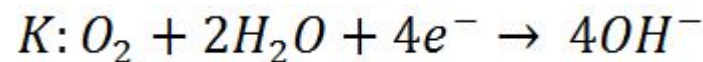
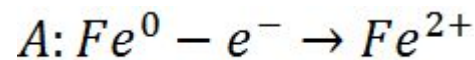
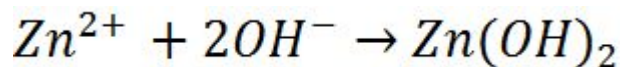
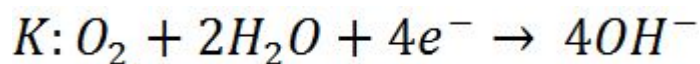
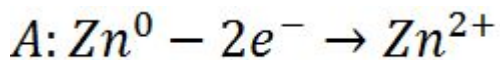
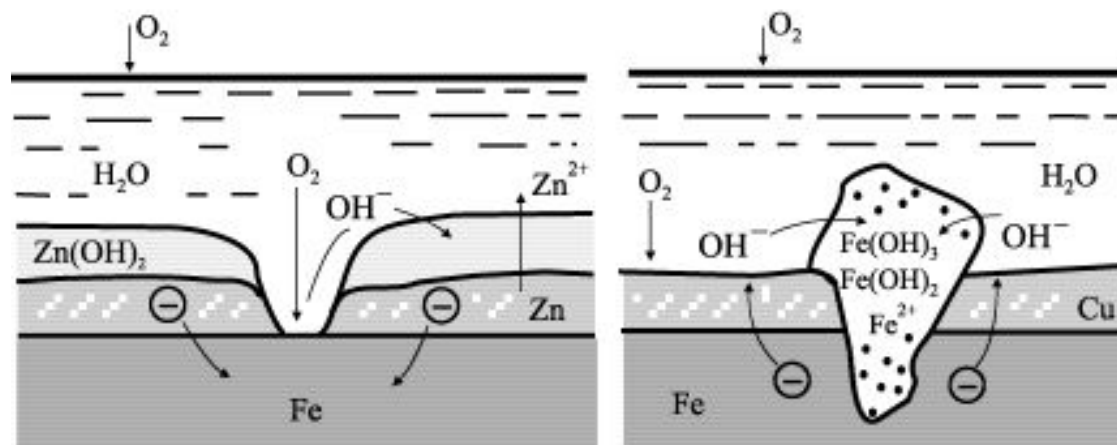
По отношению к стали цинковое покрытие является анодным $\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^p < \varphi_{Fe/Fe^{2+}}^p$

медное покрытие – катодным: $\varphi_{Cu/Cu^{2+}}^p > \varphi_{Fe/Fe^{2+}}^p$

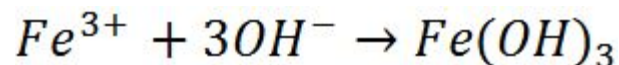
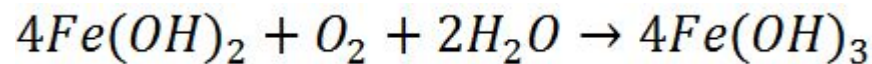
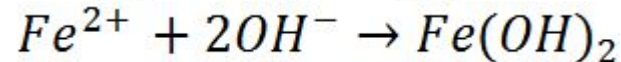
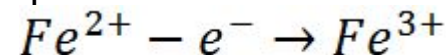
$$\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^p = -0,78 \text{ В}$$

$$\varphi_{Fe/Fe^{2+}}^p = -0,40 \text{ В}$$

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}}^p = -0,06 \text{ В}$$



Вторичные процессы:



Электрохимическая защита

Основана на снижении скорости коррозии металлов путем смещения потенциала до значений, соответствующих крайне низким скоростям растворения.

Катодная защита: Способы осуществления катодной защиты:

- снижение скорости катодной реакции (деаэрация растворов, в которых протекает коррозионный процесс);
- поляризация от внешнего источника тока;
- создание контакта с другим материалом, имеющим в рассматриваемых условиях более отрицательный потенциал свободной коррозии (*протекторная защита*).

Электрохимическая защита

Анодная защита: при анодной защите потенциал защищаемой конструкции смещают в положительную сторону до достижения устойчивого пассивного состояния.

Смещение потенциала коррозии в сторону более положительных значений можно осуществлять:

- от внешнего источника тока (пропускание тока через защищаемый объект);
- введением окислителей в раствор или введением в сплав элементов, способствующих повышению эффективности протекающего на поверхности металла катодного процесса.

Ингибиторы – вещества, которые уменьшают скорость реакции



$$E_{a2} \ll E_{a1}$$

$$E_{a3} \gg E_{a1}$$

Энергетическая диаграмма процесса без ингибитора (1) и с ингибитором (2)

Примеры решения задач

Определите возможность электрохимической коррозии гальванопары Fe/Sn в среде электролита с $\text{pH} = 3$ с доступом кислорода.

Решение

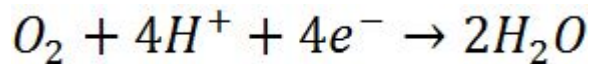
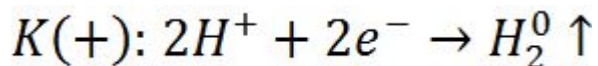
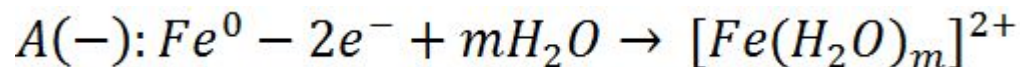
1. Электродные потенциалы металлов в кислой среде:

$$\varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{P}} = -0,32 \text{ В} \quad \varphi_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^{\text{P}} = -0,25 \text{ В}$$

2. Определение катода и анода:

$$\varphi_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^{\text{P}} > \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{P}} \quad \text{Анод – Fe; катод – Sn}$$

3. Механизм коррозионного процесса:



4. Расчет потенциалов катодных процессов:

$$\varphi_{2H^+/H_2}^p = 0,186 - 0,059 \cdot pH - \eta_{H_2}^{Sn} = 0,186 - 0,059 \cdot 3 - 0,82 = -0,811 \text{ В}$$

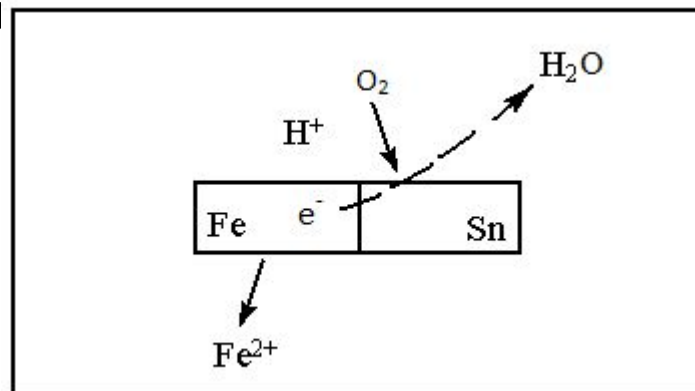
$$\varphi_{O_2/H_2O}^p = 1,21 - 0,059pH - \eta_{O_2}^{Sn} = 1,21 - 0,059 \cdot 3 - 1,21 = -0,177 \text{ В}$$

5. Определение возможности коррозии:

$$E_1 = \varphi_{2H^+/H_2}^p - \varphi_{Fe/Fe^{2+}}^p = -0,811 - (-0,32) = -0,491 \text{ В} < 0$$

$$E_2 = \varphi_{O_2/H_2O}^p - \varphi_{Fe/Fe^{2+}}^p = -0,177 - (-0,32) = 0,143 \text{ В} > 0$$

Вывод: В заданных условиях корродирует железо с кислородной деполяриза



Выводы

1. К окислительно-восстановительным относятся коррозионные процессы, некоторые из них протекают по химическому, другие по электрохимическому механизму.
2. Наиболее распространена электрохимическая коррозия с поглощением кислорода и выделением водорода.
3. На основе понимания механизма коррозии созданы и применяются различные методы защиты от коррозии.