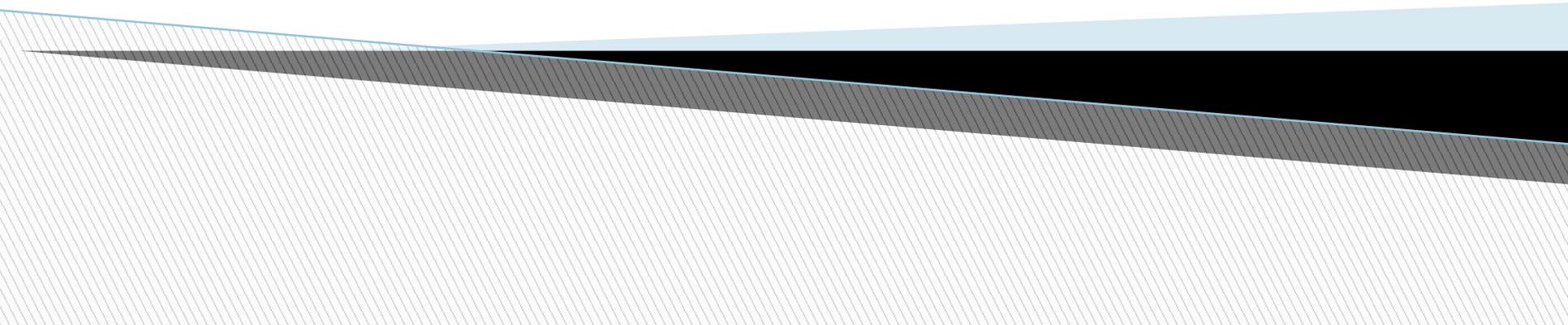
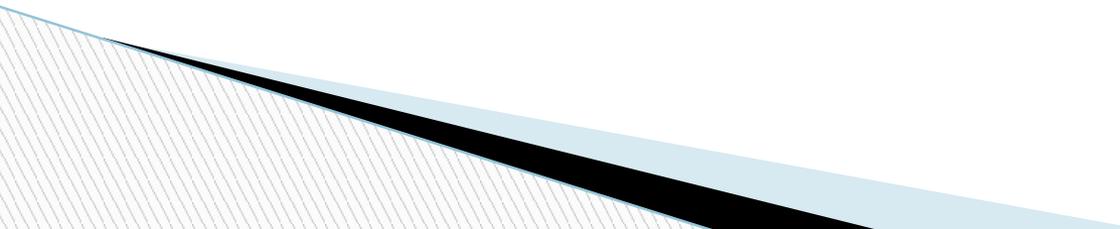


КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ



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.



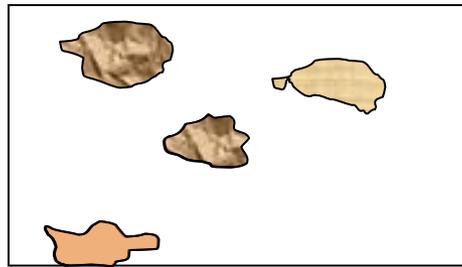
Рис. 1. Классификация коррозионных процессов

Рис.2. Типы коррозионных поражений металлов

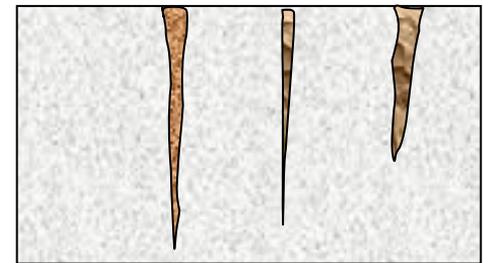
макроуровень



1 - равномерная

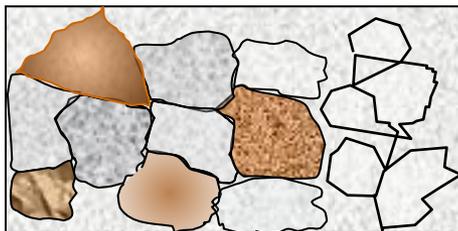


2 - селективная

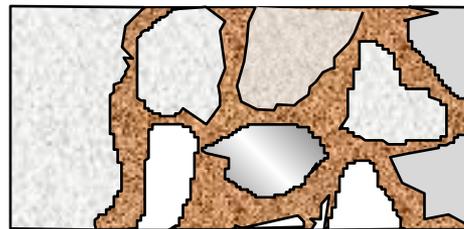


3 - точечная (питинг)

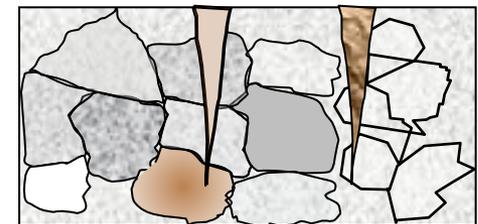
микроуровень



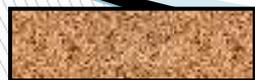
4 - отд. зёрна



5-межкристаллитная



6-транскристаллитная
ножевая

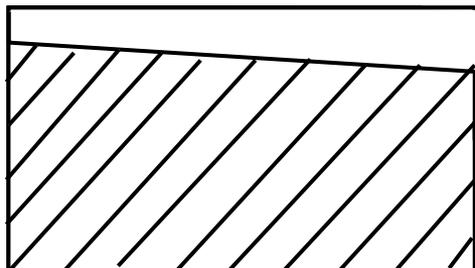


зона коррозии

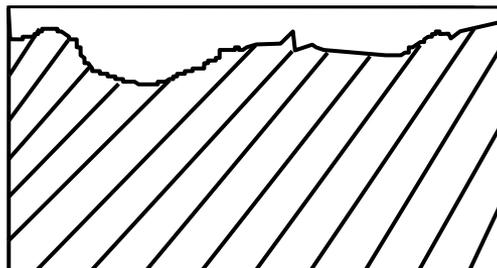


- кристаллиты

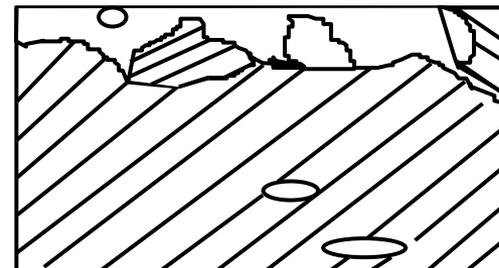
Рис.2. Типы коррозионных поражений металлов



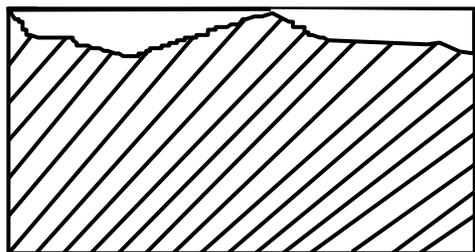
1-РАВНОМЕРНАЯ



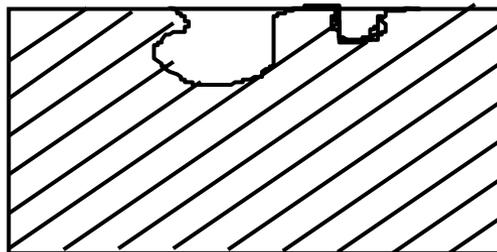
2-НЕРАВНОМЕРНАЯ



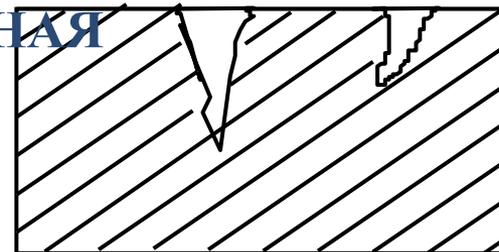
**3-СТРУКТУРНО-ИЗБИР-
НАЯ**



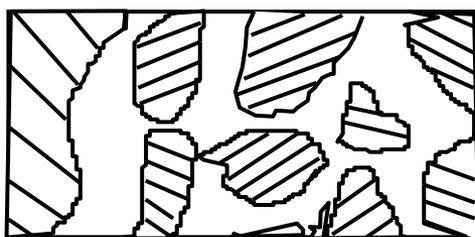
4-ПЯТНАМИ



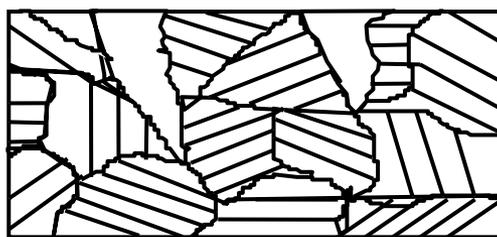
5-ЯЗВАМИ



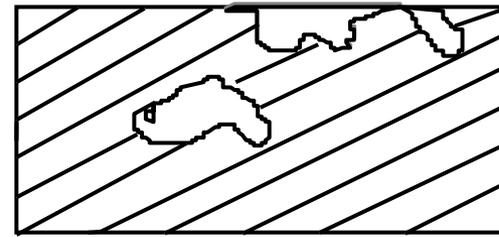
6-ПИТТИНГ



7-МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ



8-НОЖЕВАЯ



9-ПОДПОВЕРХНОСТНАЯ



- зона коррозии



- кристаллиты

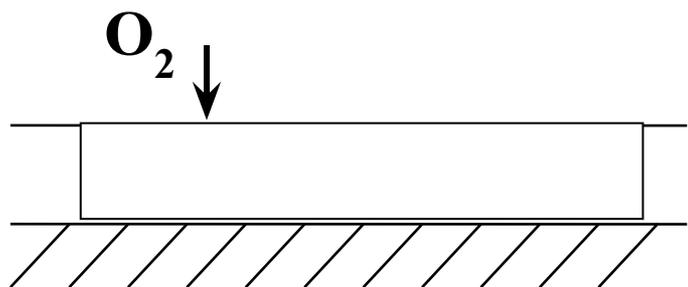
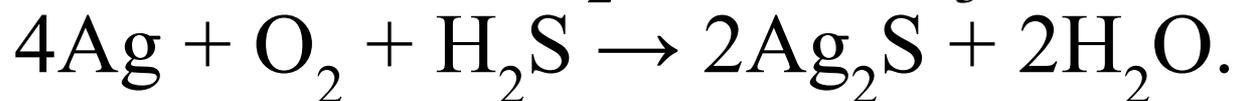
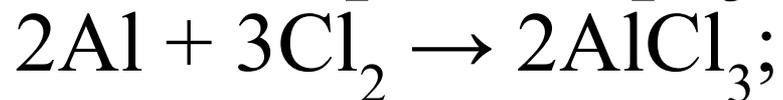
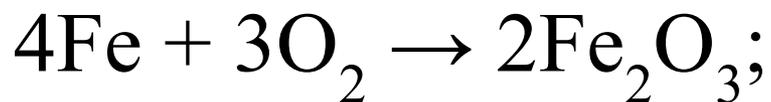
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

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

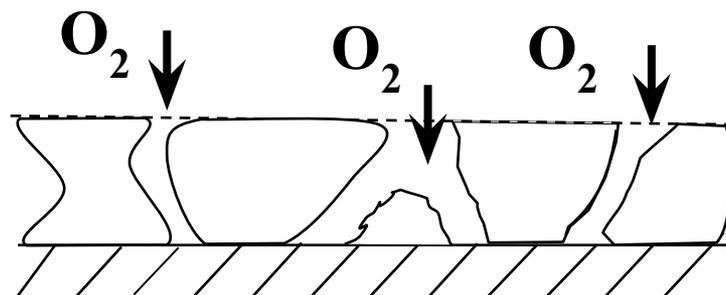
Соответственно различают газовую коррозию и коррозию в жидких неэлектролитах.

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 электрохимических потенциалов** в местах их контакта и возникновению микротока.

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.

$\Delta G = -RT \ln C$ $C \rightarrow 0$ $\Delta G \rightarrow \infty$ Чистых металлов не бывает. А следовательно. В среде электролита один из металлов является анодом, другой – катодом. Возникает микрогальванический элемент.

На аноде происходит окисление и растворение металла по схеме:



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

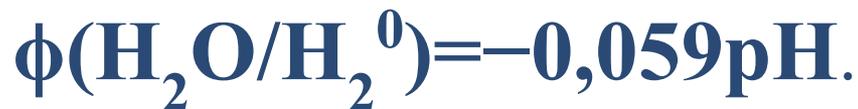
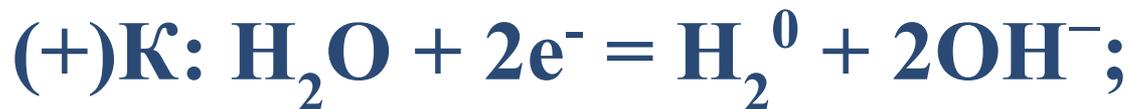
ВОДОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ

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 ($\phi^0 Ag^+/Ag = 0,8 \text{ В}$).

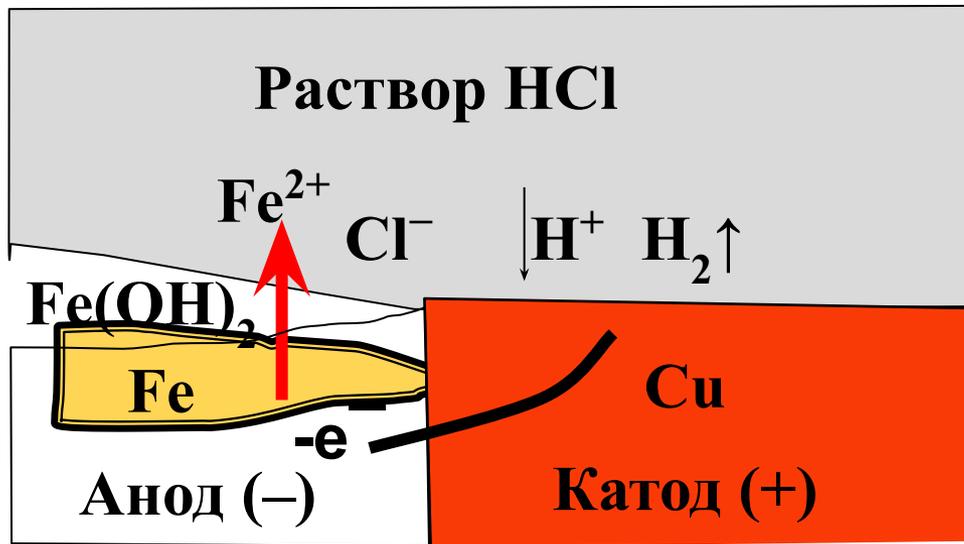
МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

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.

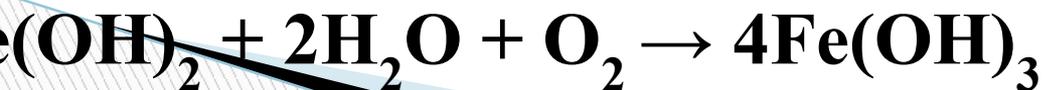
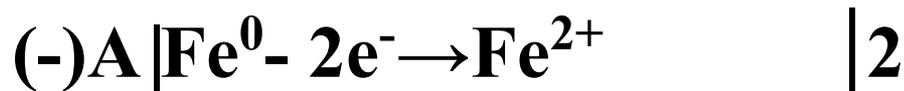
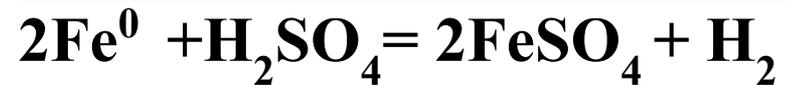
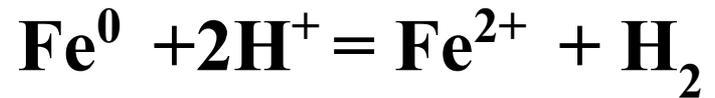
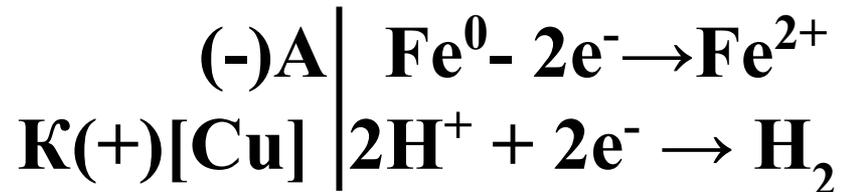
Как особый случай рассматривается коррозия под действием блуждающих токов.

1. КОНТАКТ ДВУХ МЕТАЛЛОВ



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

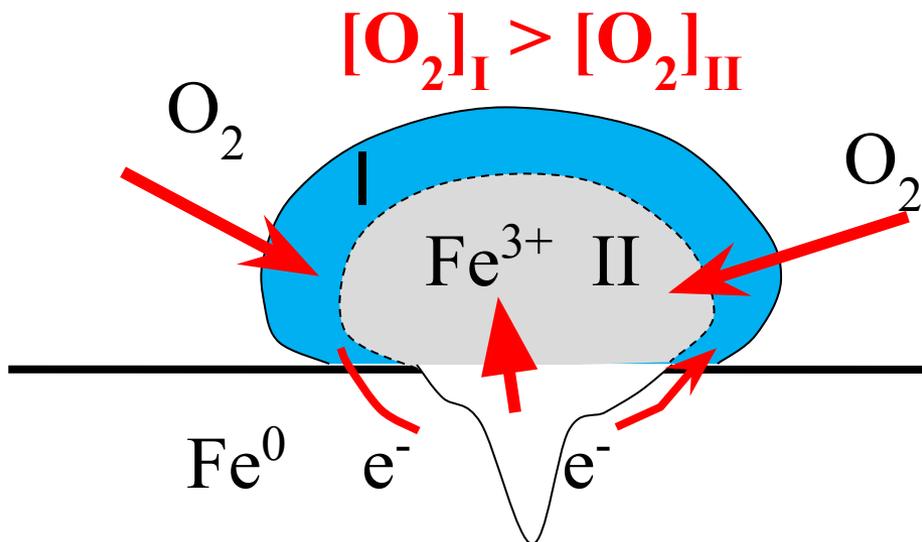
$$\phi^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34\text{В}$$



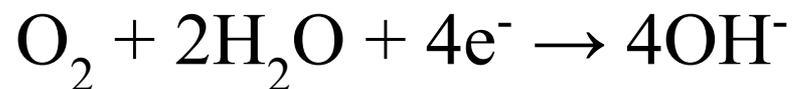
ржавчина!!!

3. РАЗНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

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



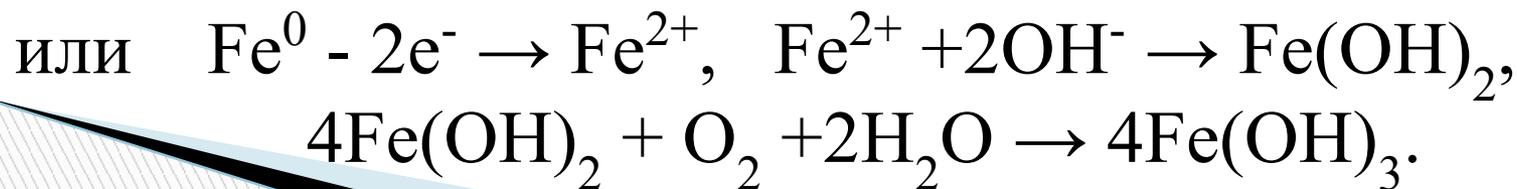
на катоде (+)К:



на аноде (-)А:



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



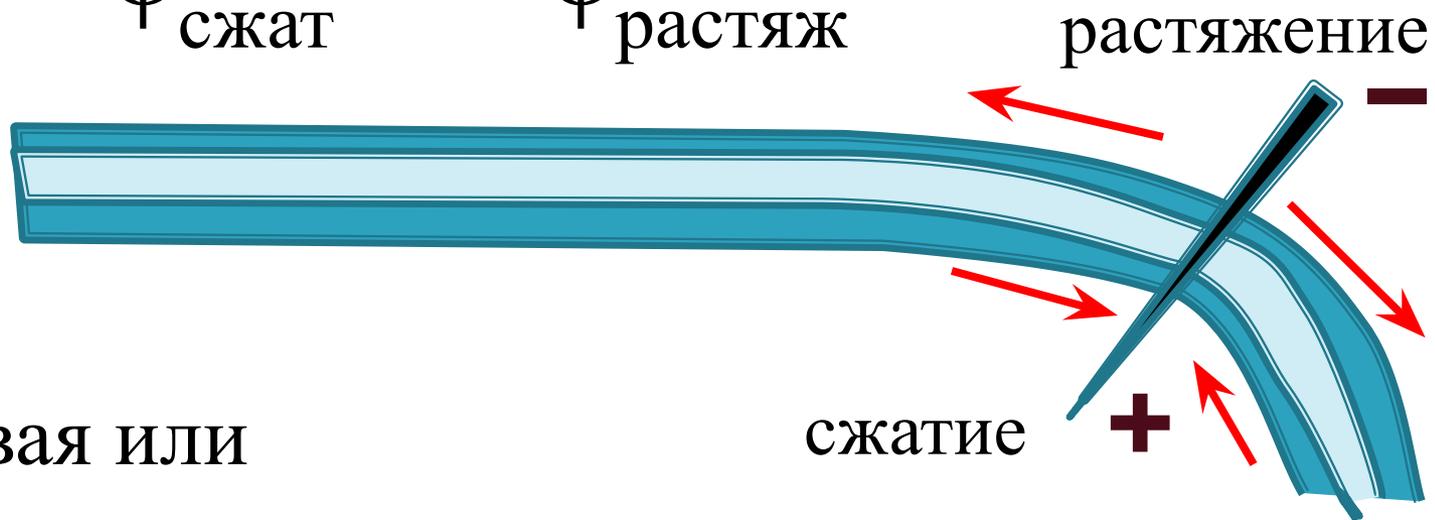
4. КОРРОЗИЯ ПОД МЕХАНИЧЕСКИМ НАПРЯЖЕНИЕМ

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

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

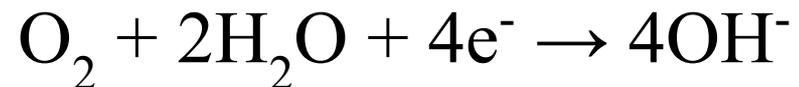


ножевая или
транскристаллитная
коррозия

на аноде (-) А:



на катоде (+) К:



ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ



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.

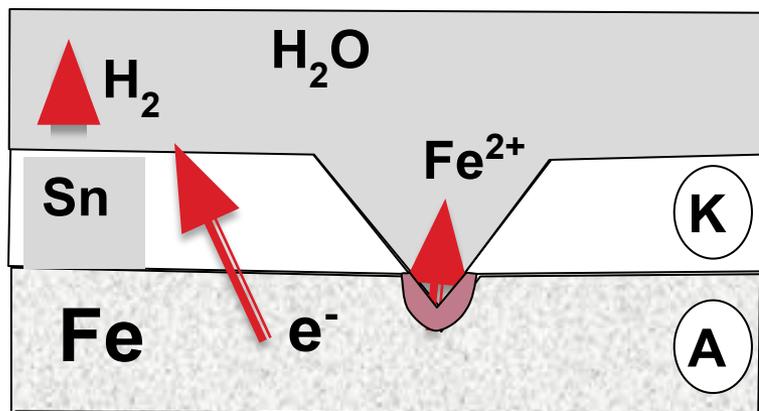
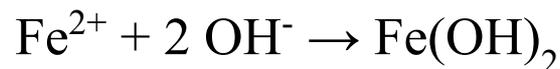
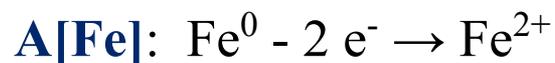
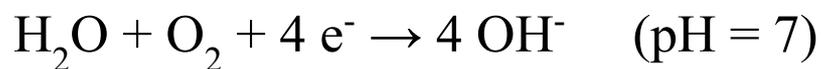
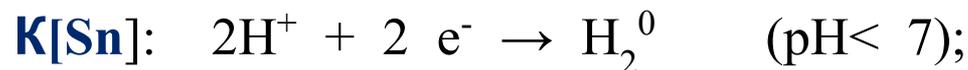


Схема коррозии

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:

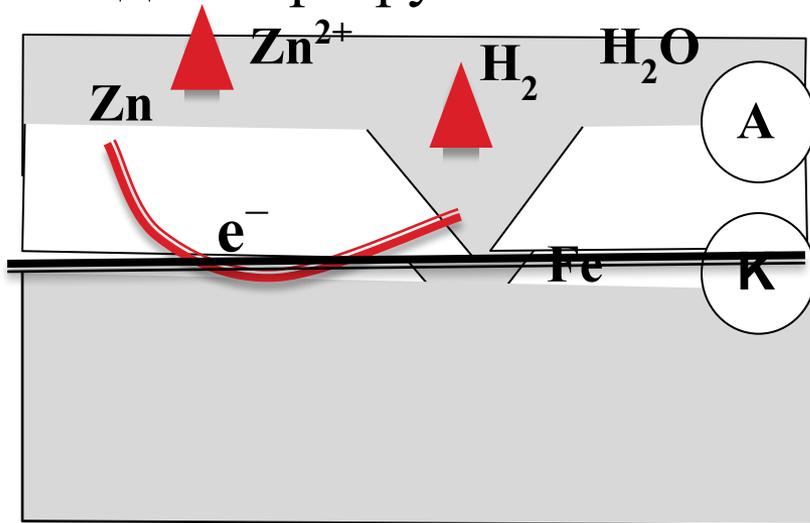
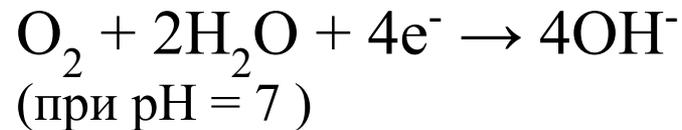
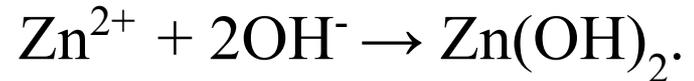
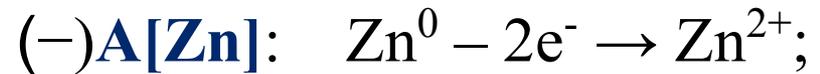
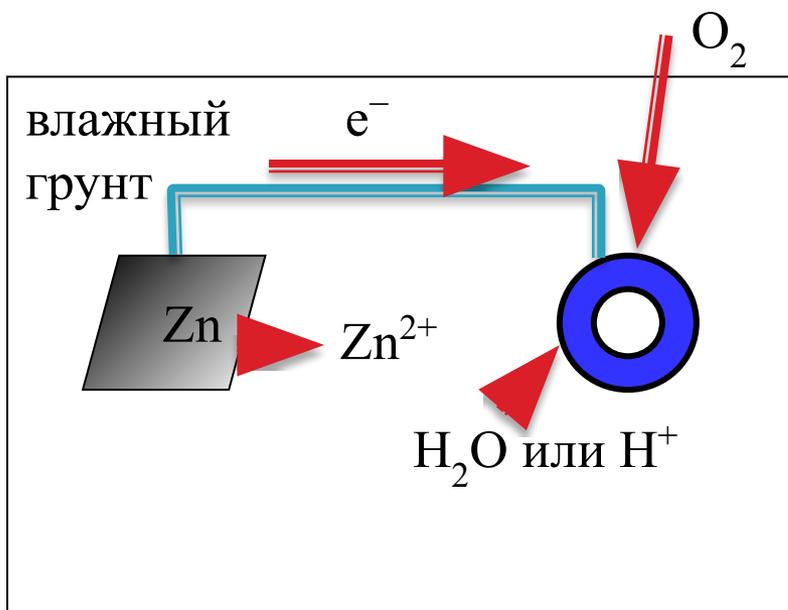


Схема коррозии

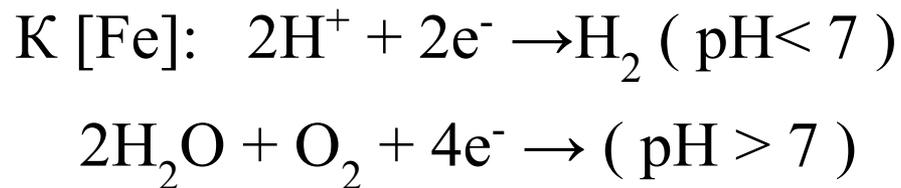
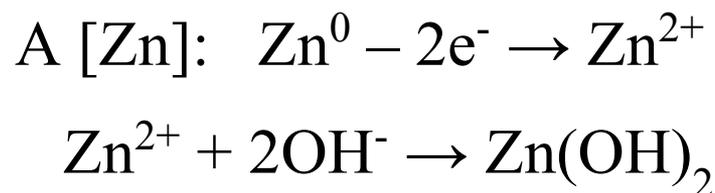
Таким образом, анодное покрытие будет защищать основной металл и при нарушении его целостности.



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.

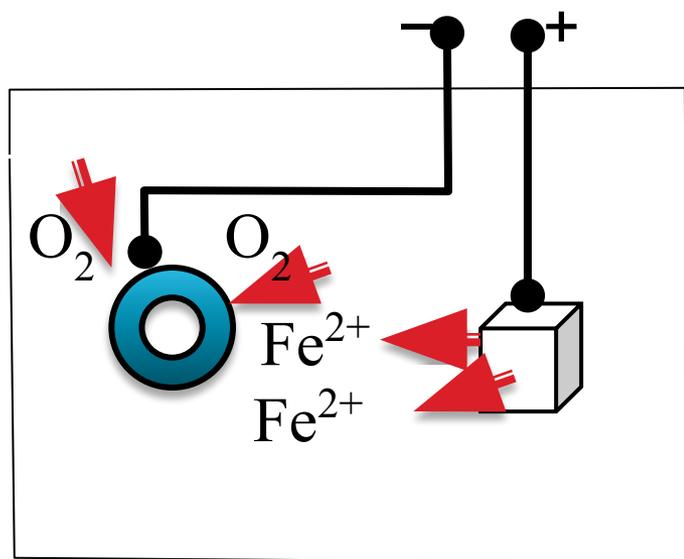


Рисунок



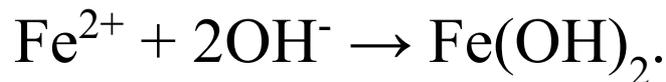
В качестве протектора для защиты стальных конструкций применяют чистый цинк или сплавы алюминия с цинком, а также сплавы на основе магния.

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.

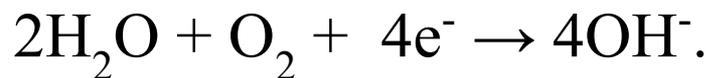


Рисунок

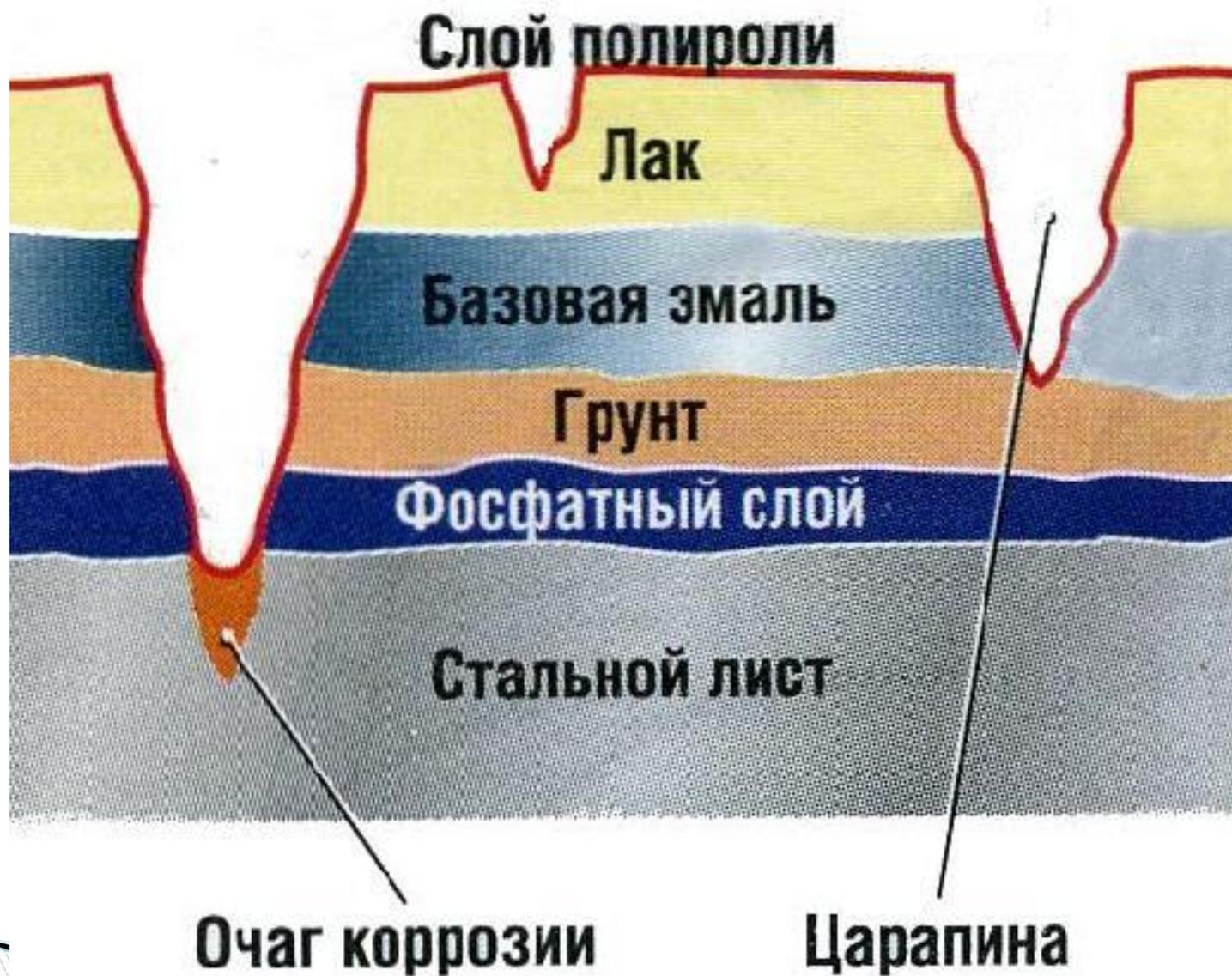
Анод (старый рельс):



Катод (трубопровод):



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



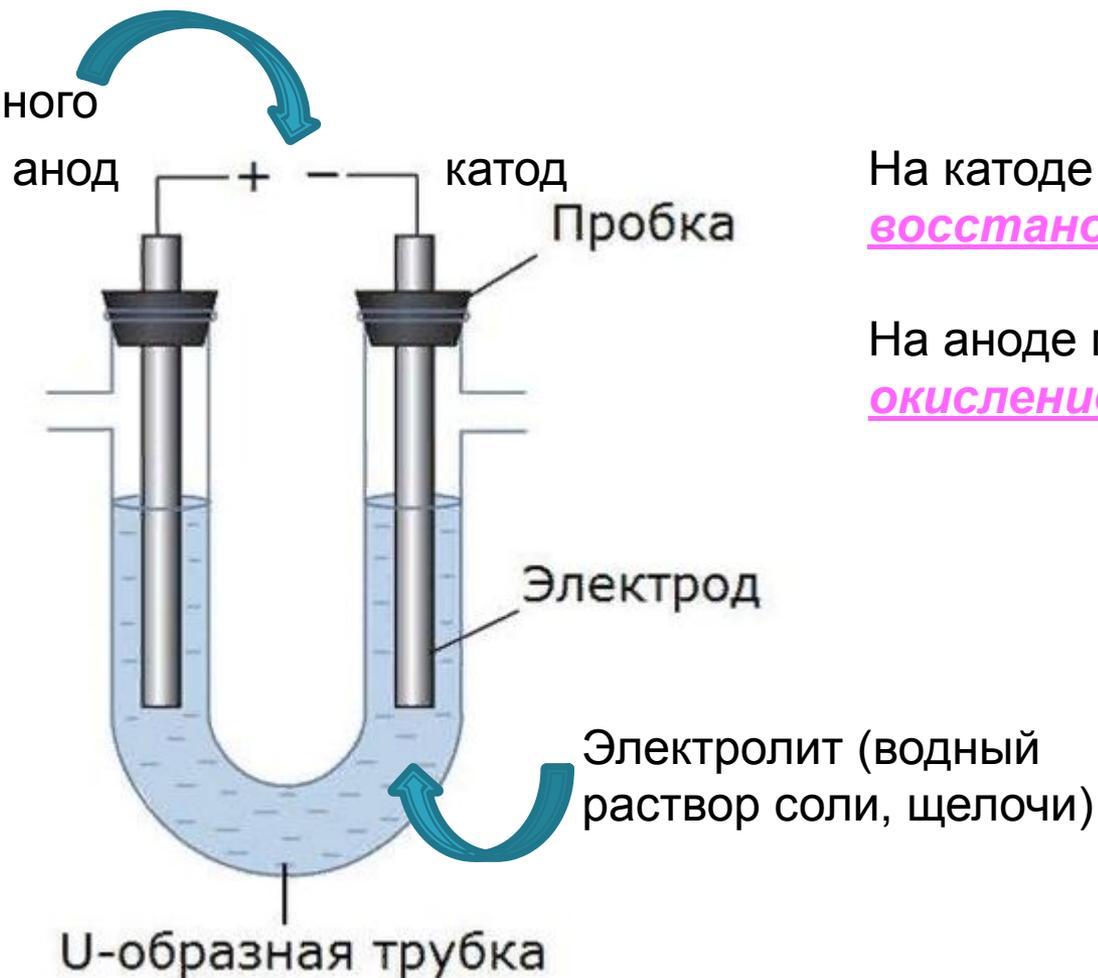
Электролиз.



- ▣ **Электролиз** – окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.
- ▣ **Электролиты:** соли, щёлочи, кислоты.

Электролизер

Источник постоянного
тока ($U = 12 \text{ В}$)



На катоде происходит
восстановление

На аноде происходит
окисление

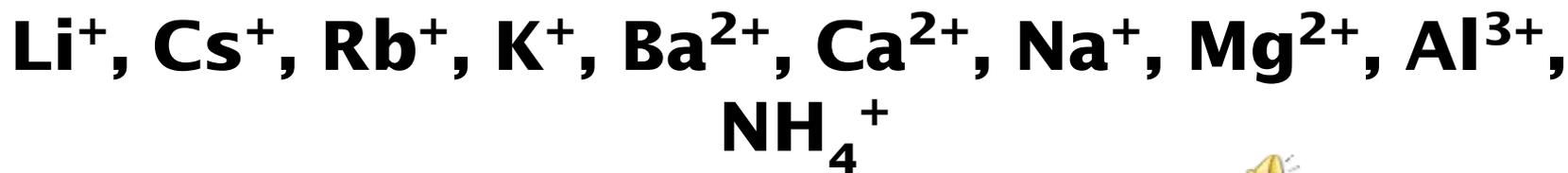
Процессы на катоде

электрохимический ряд напряжений металлов

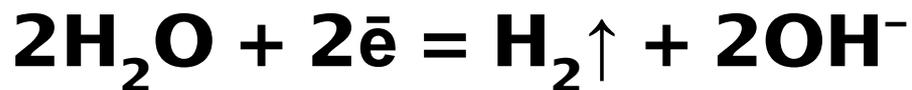
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Me^0 ← | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| уменьшается свойство атома отдавать электроны (окисляться) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Cs | K | Ba | Ca | Na | Mg | Al | Mn | Zn | Fe | Co | Ni | Sn | Pb | H ₂ | Cu | Hg | Ag | Pt | Au |
| -3,04 | -3,01 | -2,92 | -2,90 | -2,8 | -2,7 | -2,3 | -1,6 | -1,1 | -0,7 | -0,4 | -0,3 | -0,2 | -0,14 | -0,1 | 0 | +0,3 | +0,79 | +0,8 | +1,2 | +1,5 |
| Li ⁺ | Cs ⁺ | K ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | Mn ²⁺ | Zn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | 2H ⁺ | Cu ²⁺ | Hg ²⁺ | Ag ⁺ | Pt ²⁺ | Au ³⁺ |
| увеличивается свойство иона присоединять электроны (восстанавливаться) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| → Me^+ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

окисление ↑ (слева) / ↓ (справа)
восстановление ↓ (слева) / ↑ (справа)

Катионы активных металлов:



Металлы не восстанавливаются, а восстанавливаются молекулы H₂O:

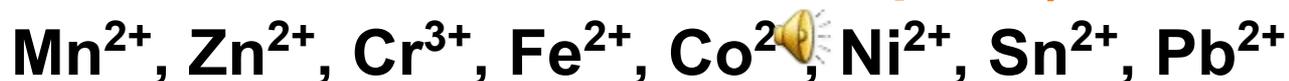


Процессы на катоде 2.

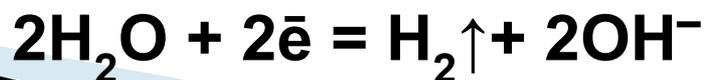
электрохимический ряд напряжений металлов

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|
| | Me^0 ← | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | уменьшается свойство атома отдавать электроны (окисляться) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| окисление | Li | Cs | K | Ba | Ca | Na | Mg | Al | Mn | Zn | Fe | Co | Ni | Sn | Pb | H ₂ | Cu | Hg | Ag | Pt | Au | восстановление |
| | -3,04 | -3,01 | -2,92 | -2,90 | -2,8 | -2,7 | -2,3 | -1,6 | -1,1 | -0,7 | -0,4 | -0,3 | -0,2 | -0,14 | -0,1 | 0 | +0,3 | +0,79 | +0,8 | +1,2 | +1,5 | |
| | Li ⁺ | Cs ⁺ | K ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | Mn ²⁺ | Zn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | 2H ⁺ | Cu ²⁺ | Hg ²⁺ | Ag ⁺ | Pt ²⁺ | Au ³⁺ | |
| | увеличивается свойство иона присоединять электроны (восстанавливаться) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | → Me^+ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Катионы металлов средней активности (от алюминия до водорода)



Катионы металлов восстанавливаются совместно с молекулами воды:



Процессы на катоде 3.

электрохимический ряд напряжений металлов

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|
| | Me^0 ← | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | уменьшается свойство атома отдавать электроны (окисляться) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| окисление | Li | Cs | K | Ba | Ca | Na | Mg | Al | Mn | Zn | Fe | Co | Ni | Sn | Pb | H ₂ | Cu | Hg | Ag | Pt | Au | восстановление |
| | -3,04 | -3,01 | -2,92 | -2,90 | -2,8 | -2,7 | -2,3 | -1,6 | -1,1 | -0,7 | -0,4 | -0,3 | -0,2 | -0,14 | -0,1 | 0 | +0,3 | +0,79 | +0,8 | +1,2 | +1,5 | |
| | Li ⁺ | Cs ⁺ | K ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | Mn ²⁺ | Zn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | 2H ⁺ | Cu ²⁺ | Hg ²⁺ | Ag ⁺ | Pt ²⁺ | Au ³⁺ | |
| | увеличивается свойство иона присоединять электроны (восстанавливаться) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | → Me^+ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Катионы водорода H^+

Ионы H^+ восстанавливаются только при электролизе растворов кислот:



Катионы малоактивных металлов (в ряду напряжений стоят после водорода):



Восстанавливаются только катионы металлов:



Процессы на аноде 1-2

1) Анионы бескислородных кислот:

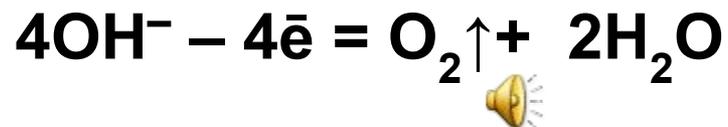


Окисляются кислотные остатки



2) Анионы OH^-

Окисляются только при электролизе растворов щёлочей

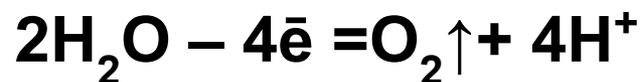


Процессы на аноде 3-4.

3) Анионы кислородсодержащих кислот:

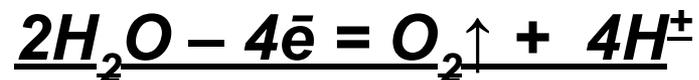


Окисляются молекулы воды:



4) Анионы F^-

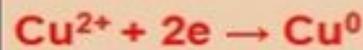
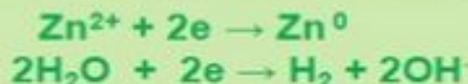
Окисляются только молекулы воды



Разберем сначала **катионы**:

- Если металл стоит до **H**, то вместо него электролизу подвергается вода:
 $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ Образовавшийся водород **H₂** идет к катоду
- Если металл стоит после **H**, то он сам восстанавливается:
 $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ Медь осаждается **на катоде**
- Катионы металлов, стоящие в ряду напряжений **после алюминия до водорода**, могут восстанавливаться вместе с молекулами воды:
 $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}^0$

$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ **H^+** $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$



Ме не восстанавливаются,
выделяется **H₂**.

Возможно выделение Ме и **H₂**

Восстанавливаются,
выделяется **Me**

Теперь **анионы-кислотные остатки**:

- **Кислородсодержащие кислотные остатки** — вместо них электролизу подвергается вода:
 $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ Образовавшийся **O₂** выделяется **на аноде**
- **Бескислородные кислотные остатки** — окисляются до простого вещества:
 $\text{Cl}^- - 1e = \text{Cl}_2^0$ Хлор выделяется **на аноде**
- **Исключение:** F^- — вместо него будет выделяться кислород.

Если анод растворимый

- Анод растворимый (активный), изготовлен из Cu, Ag, Zn, Ni, Fe и др. металлы. Анионы не окисляются. Окисляется сам анод:
 - $Me^0 - n\bar{e} = Me^{n+}$
- Катионы Me^{n+} переходят в раствор. Масса анода уменьшается.



Если анод растворимый

- ▣ Анод растворимый.
- ▣ Электролиз раствора AgNO_3
- ▣ (анод растворимый – из Ag)
 - ▣ (–) Катод: $\text{Ag}^+ + 1\bar{e} = \text{Ag}^0$
 - ▣ (+) Анод: $\text{Ag}^0 - 1\bar{e} = \text{Ag}^+$
 - ▣ $\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+ = \text{Ag}^+ + \text{Ag}^0$
- ▣ Электролиз сводится к переносу серебра с анода на катод.

Электролиз расплавов

- ▣ Расплав $\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- ▣ (-) Катод: $\text{K}^+ + 1\bar{e} = \text{K}^0$ | x 4
- ▣ (+) Анод: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | x 1
- ▣ $4\text{K}^+ + 4\text{OH}^- = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + 4\text{K}$
- ▣ $4\text{KOH} \rightarrow 4\text{K} + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$

Законы электролиза.

□ Законы Фарадея.

- Масса веществ, выделившегося на электроде при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшее через электролит:
 - где , m – масса веществ продуктов электролиза, гр.
 - \mathcal{E} – эквивалентная масса вещества, гр.
 - I – сила тока, А.
 - F – постоянная Фарадея = 96500 Кл.
 - t – время электролиза, сек.
- $$m = \frac{\mathcal{E}It}{F}$$
- 

Применение электролиза.

- ▣ Для получения щёлочных, щёлочноземельных металлов, алюминия, лантаноидов
- ▣ Для получения точных металлических копий, что называется гальванопластикой
- ▣ Для защиты металлических изделий от коррозии и для придания декоративного вида. Отрасль прикладной электрохимии, которая занимается покрытием металлических изделий другими металлами называется **ГАЛЬВАНОСТЕГИЕЙ.**