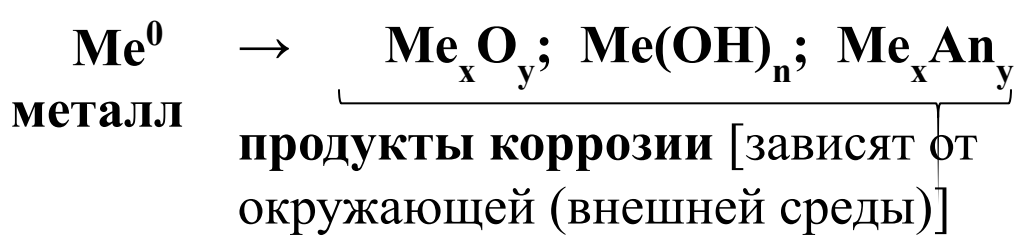
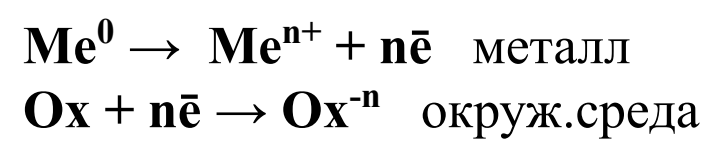


## 8. Коррозия металлов

**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

$$\text{Массовый показатель } K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \left[ \frac{r}{M^2 \cdot \text{сут}} \right]$$

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

## 10-балльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов

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

• по *составу* коррозионной среды

**Газовая**

**Атмосферная**

**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...**

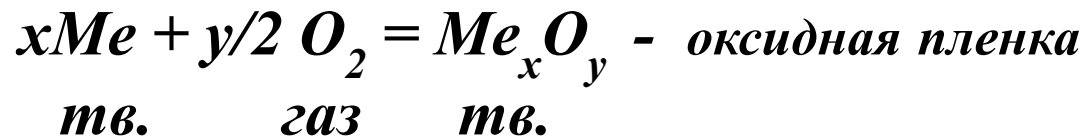
## 8.1 Химическая коррозия

**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**



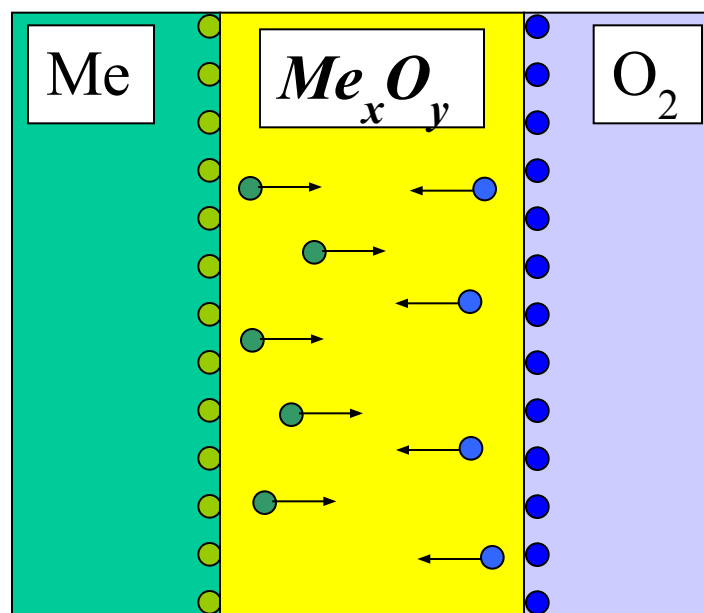
- это гетерогенная химическая реакция **с изменением поверхности**:  
на границе раздела металл-газовая среда возникает **пленка твёрдых продуктов окисления** (продукт окисления - оксидная плёнка  $Me_x O_y$ )

## Схема роста оксидной пленки

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

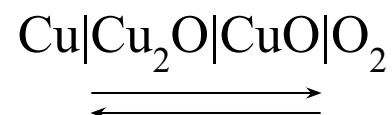
1. Сорбция молекул  $O_2$ , диссоциация и ионизация  

$$O + 2\bar{e} \rightarrow O^{2-}$$
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(  $xMe + y/2 O_2 = Me_xO_y$  ) для газ. коррозии- зависимость толщины пленки ( $\delta$ ) от времени( $t$ ); ( $r$  – скорость газовой коррозии) имеют две формы:

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

интегральное уравнение -  $\delta = f(t)$

Коррозия - гетерогенная хим.реакция (может протекать в кинетич. или диффузионном режиме - разные законы изменения  $\delta$  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:

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

$$p_{O_2} = \text{const}$$

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

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

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.  $O_2$ ):

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

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

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

$$C_{\text{пов}} \approx 0$$

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

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

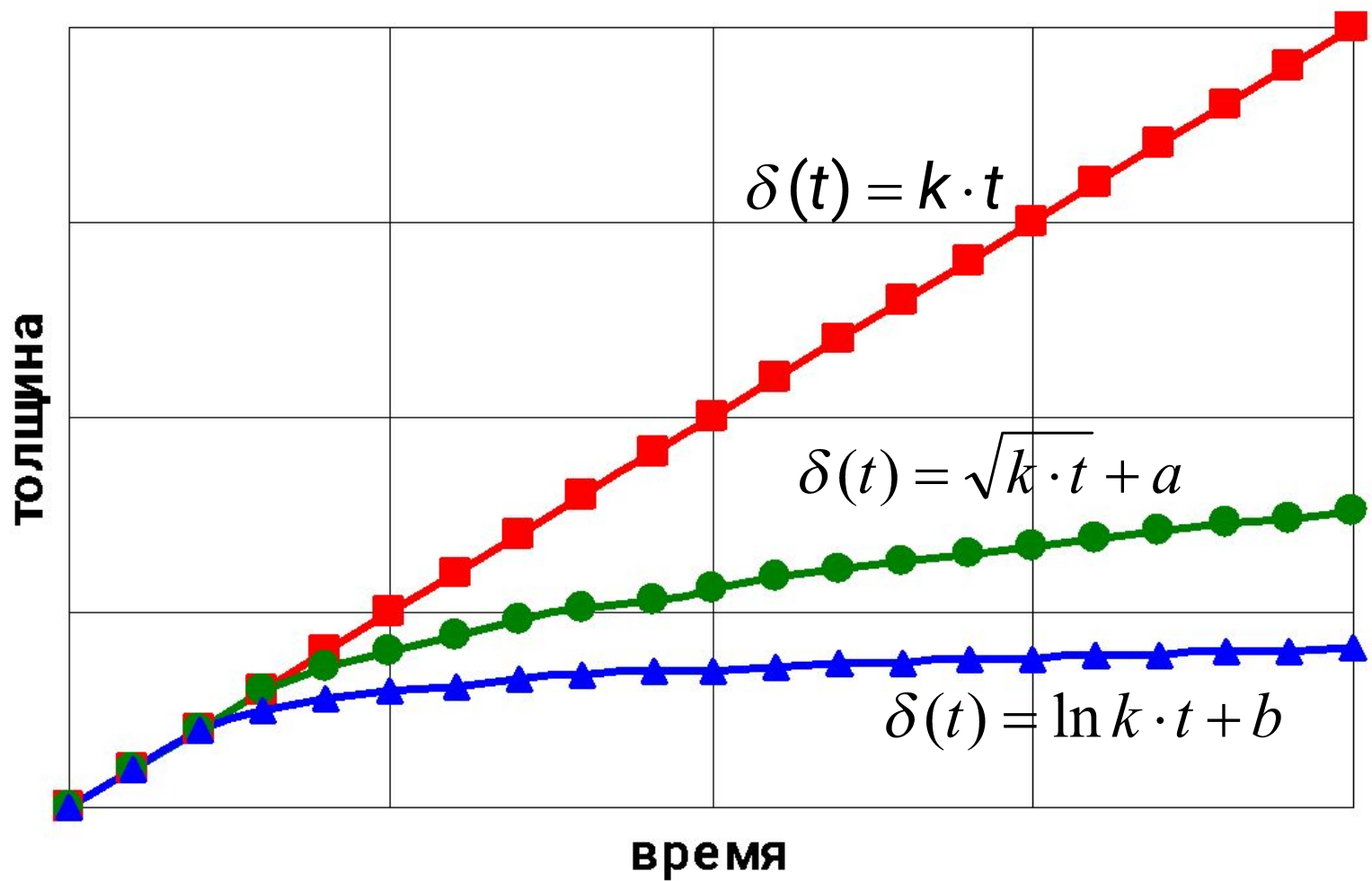
$$3. D \rightarrow 0 \quad \delta(t) \rightarrow \delta_{\text{max}} - \text{const}$$

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

$\delta < 40$  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 H<sub>2</sub>O, 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:  $H_2 \rightarrow 2 H$

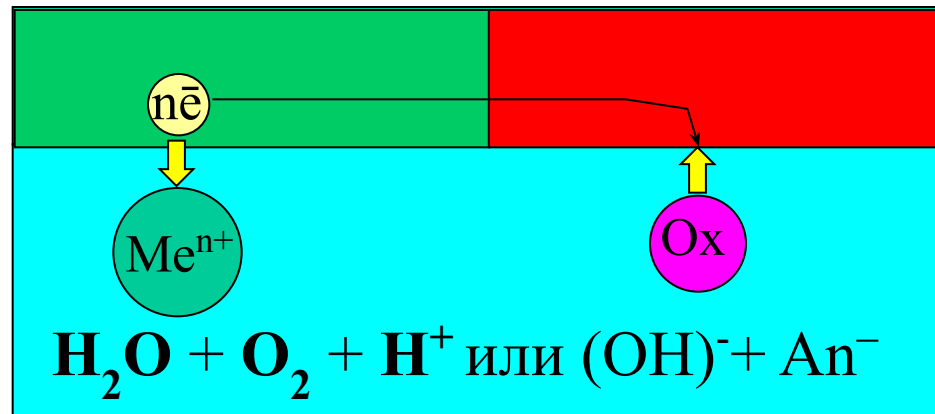
**Диффузия** атомов  $H$  в объём  $Me$  и **возможные процессы:**

- $Fe_3C + 4H \rightarrow 3Fe + CH_4$
- $Me + nH \rightarrow MeH_n$  (гидриды металлов)
- **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

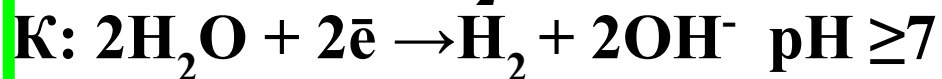
## Электродные реакции

**анодные** – окисления  $Me$ , **катодные** –восстановления  
(деполяризации) **А:**  $Me^0 \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$

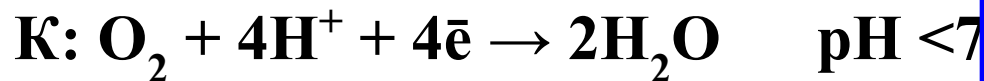
**Деполяризация** – компенсация заряда в катодном процессе

электролит:  $H_2O + O_2 + H^+ +$   
 $An^-$

**Водородная деполяризация**



**Кислородная деполяризация**

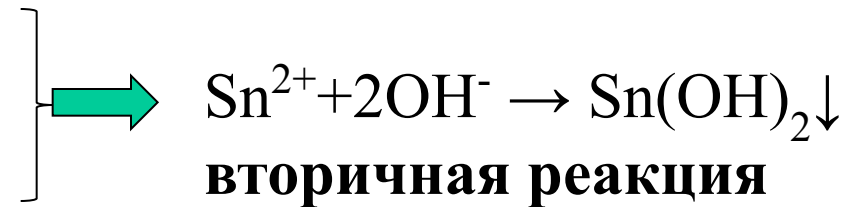
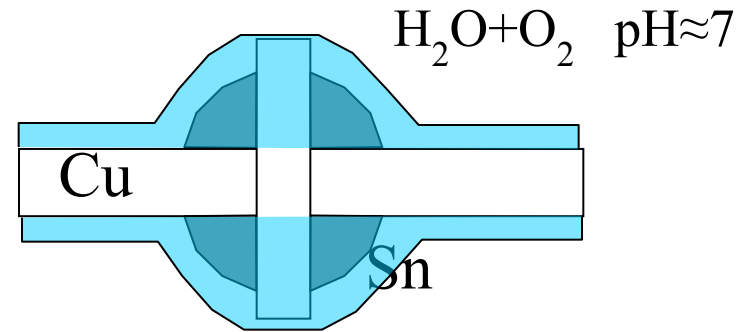
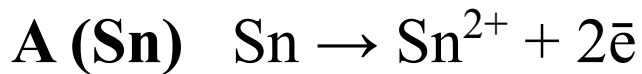


# Гальванопары

## •макрогальванопары

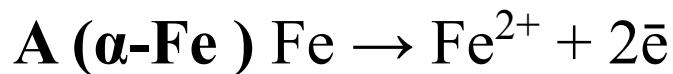
$$E^0_{\text{Cu}} = +0.34 \text{ В} - \text{катод}$$

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

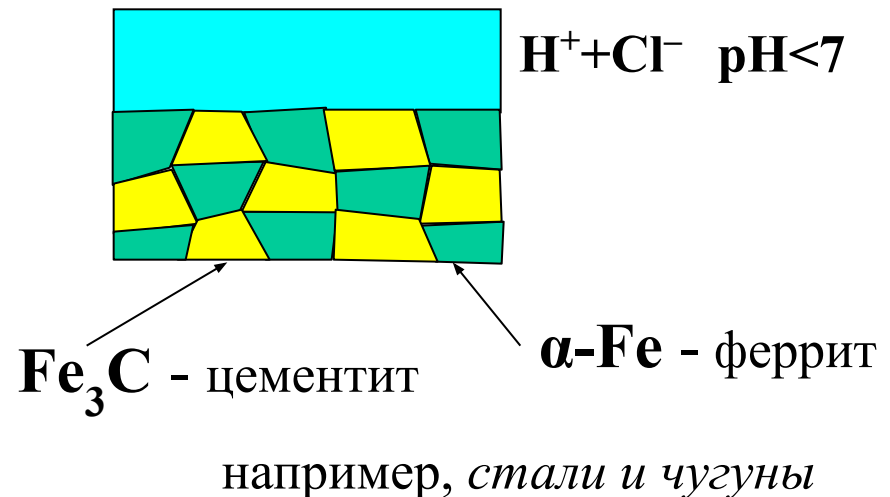
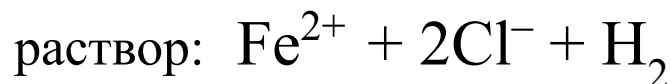


## •микрогальванопары

-эвтектические сплавы

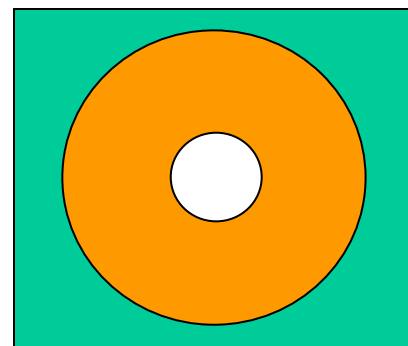
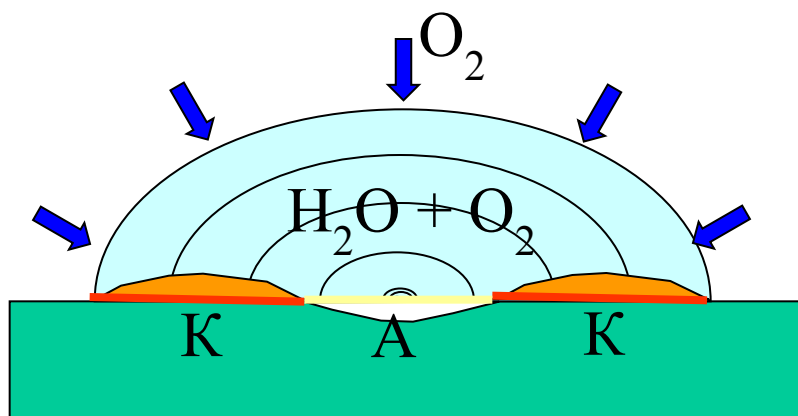
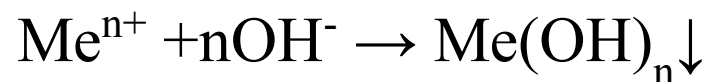
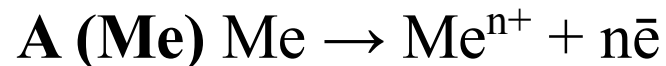


**водородная деполяризация**



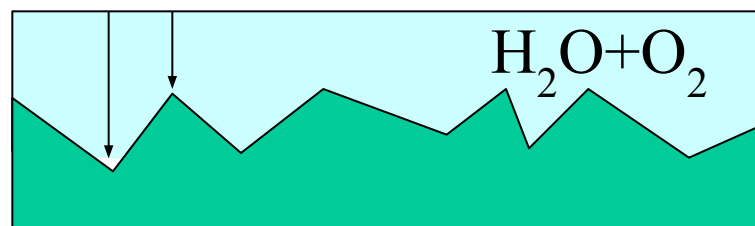
•неоднородность среды (С, Т, рН....)

- коррозия под каплей воды  
(неравномерная аэрация)

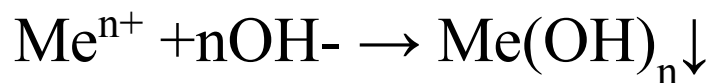
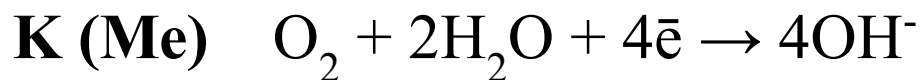
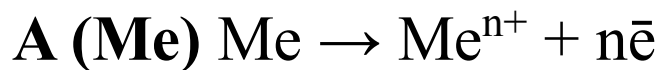
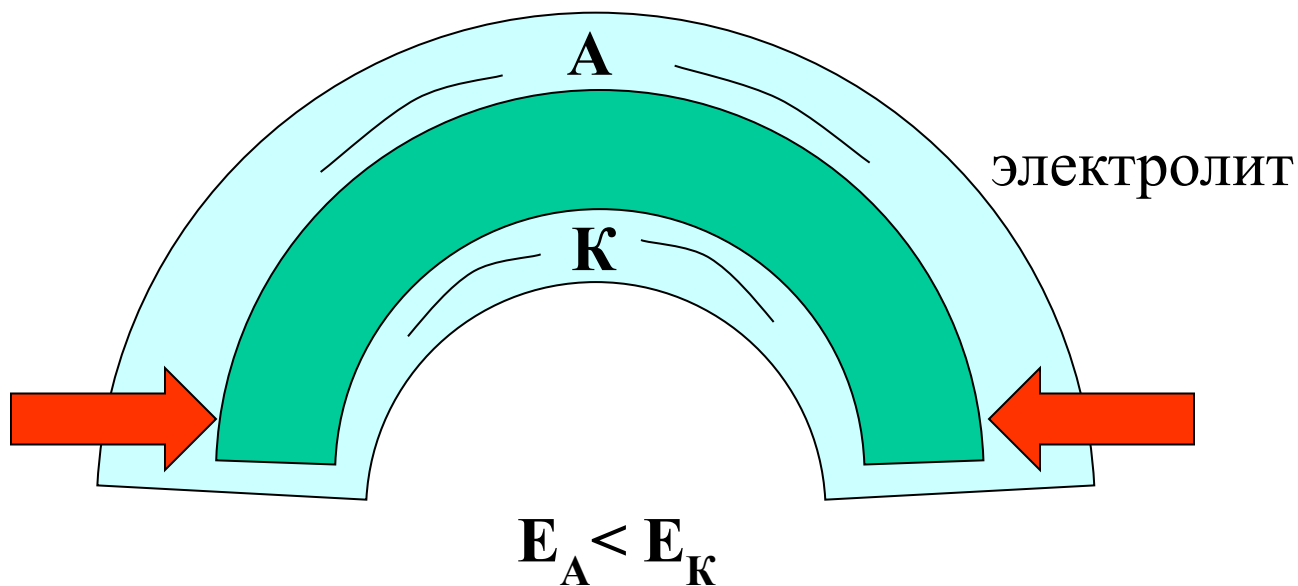


$$\varphi_A < \varphi_K$$

- коррозия деталей  
неоднородной  
(сложной) поверхности



•механические напряжения



# Термодинамические условия коррозии металлов

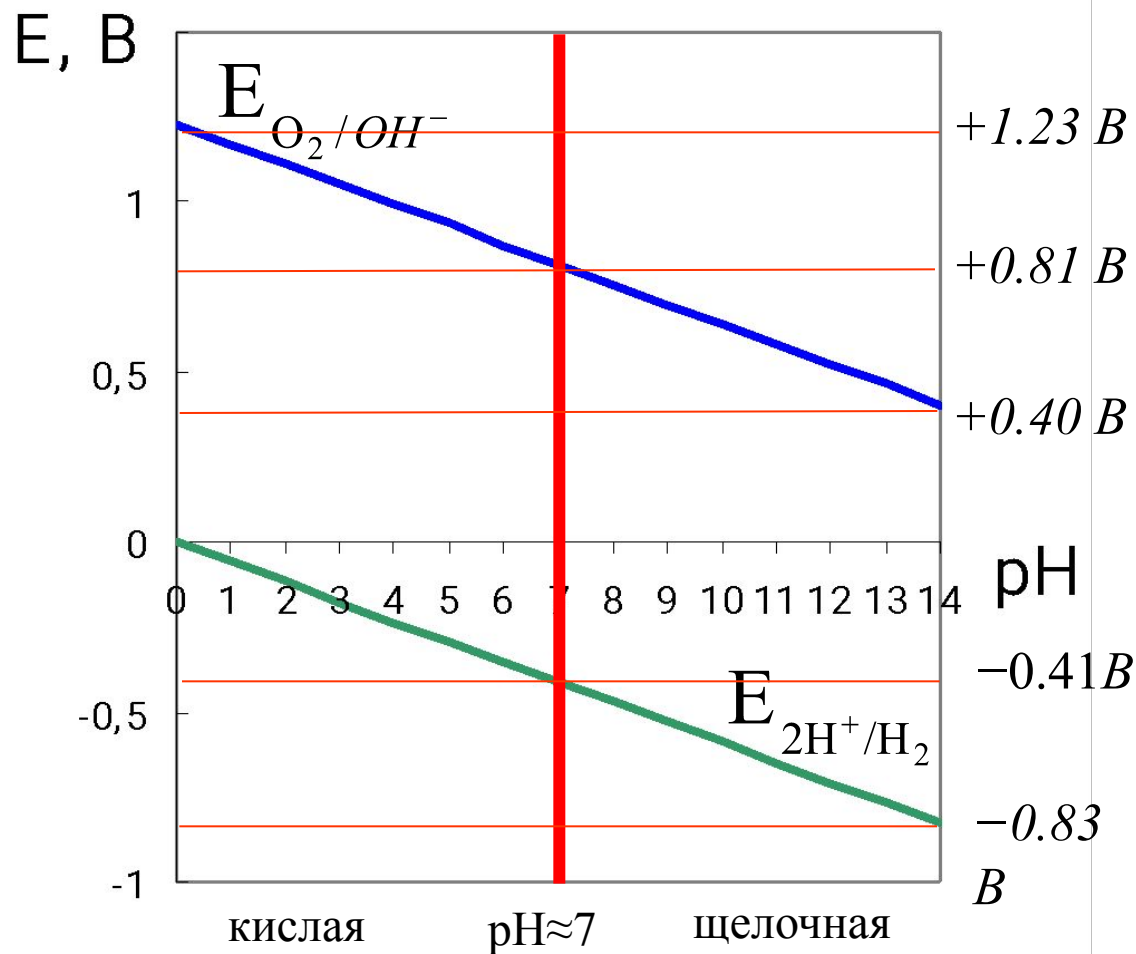
$$\Delta_r G < 0$$

$$E_A < E_K$$

**анод** — металл

**катод** - кислородный или  
водородный электроды

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



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

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

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

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

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

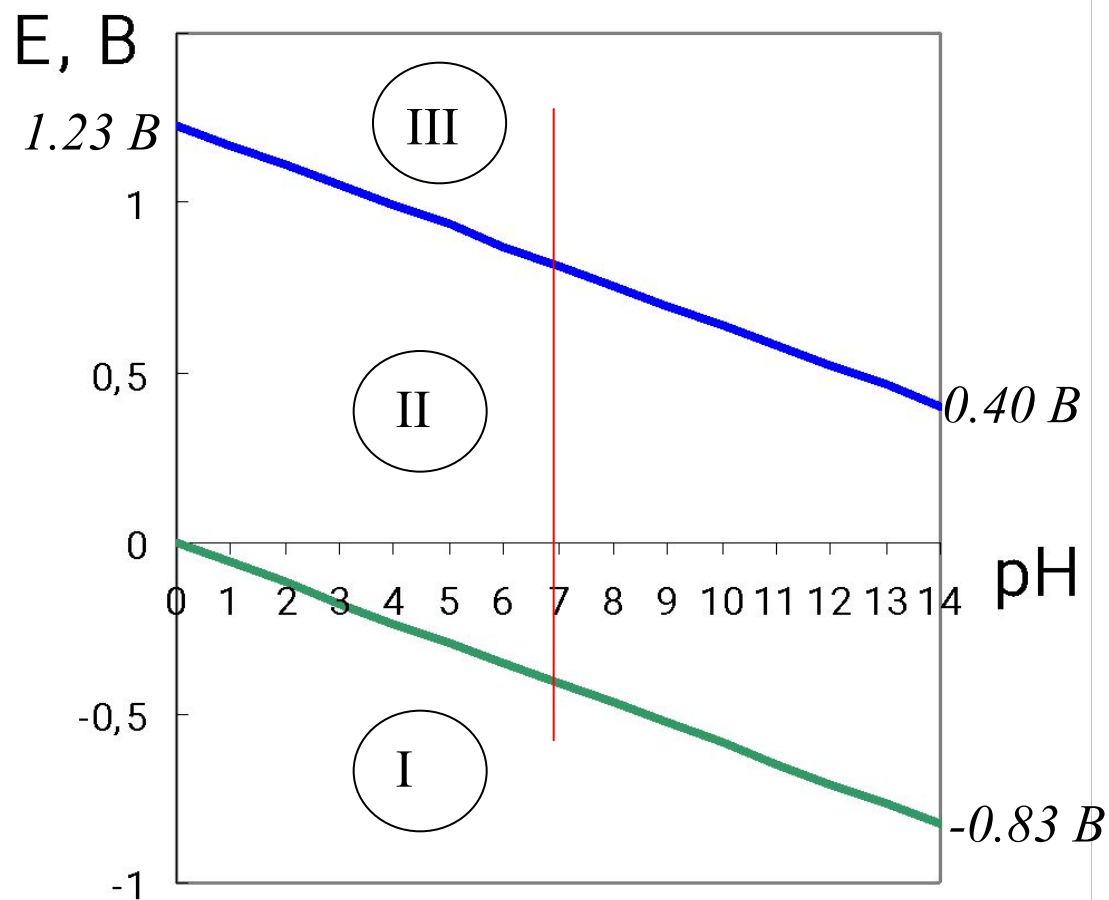
$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44V$$

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

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

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

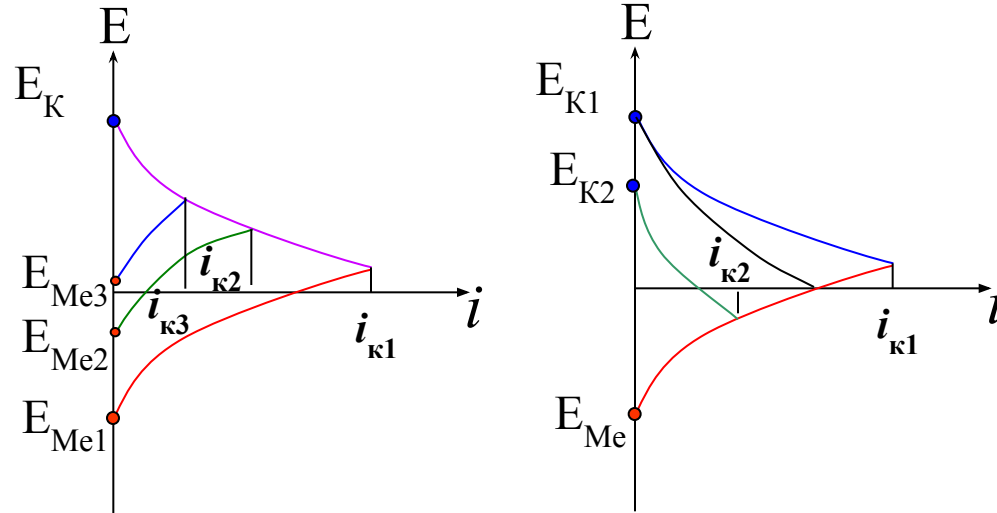
# Диаграмма воды



# Факторы влияющие на скорость коррозии

$$r_{\text{корр}} \sim i_{\text{корр}} \quad i = \frac{I}{S}$$

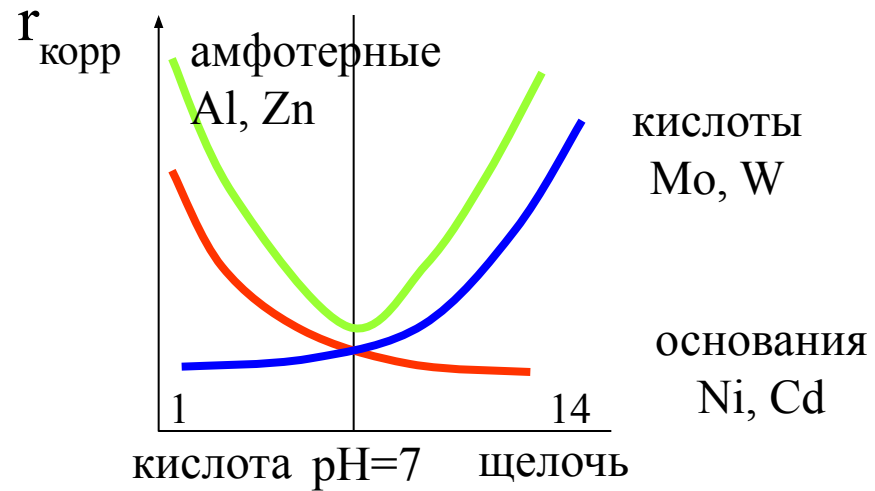
• ЭДС гальванопары



• поляризация

• pH среды

защитные свойства пленки  
продуктов коррозии



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