

Коррозия металлов

Потери от коррозии металлов, прежде всего стали, составляют в развитых странах 2-4% валового внутреннего продукта (ВВП).

В металле потери составляют 10-20% годового производства стали страны.

США – порядка 100 млрд. долларов/год

Потери от коррозии

Прямые:

- безвозвратные потери металла;
- стоимость замены оборудования, конструкции;
- расходы на противокоррозионную защиту.

Косвенные:

- простой оборудования из-за коррозии;
- снижение мощности;
- снижение качества выпускаемой продукции;
- перерасход металла на «запас» от коррозии.

Морские суда

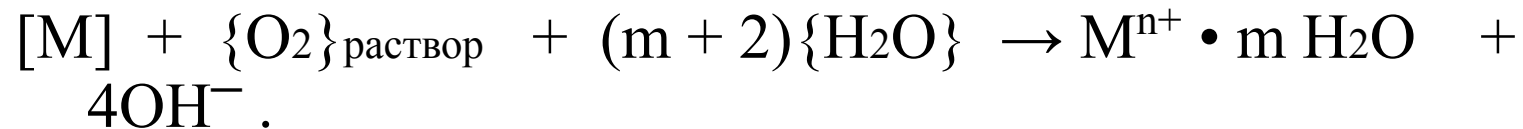
- Танкерный флот – ущерб более 15 млн.руб./год (рубли СССР).
- Ежегодно подлежат замене около 15 млн. метров судовых труб.
- При правильном проектировании судовых конструкций с использованием эффективных средств защиты ущерб снижается на 50-70%.
- Возможно снижение металлоемкости на 10-30% за счет уменьшения строительных толщин, увеличение грузоподъемности и эксплуатационного периода судов.

Причина коррозии

Коррозия – необратимый процесс химического, электрохимического и биохимического разрушения металла на границе раздела фаз металл – окружающая среда.

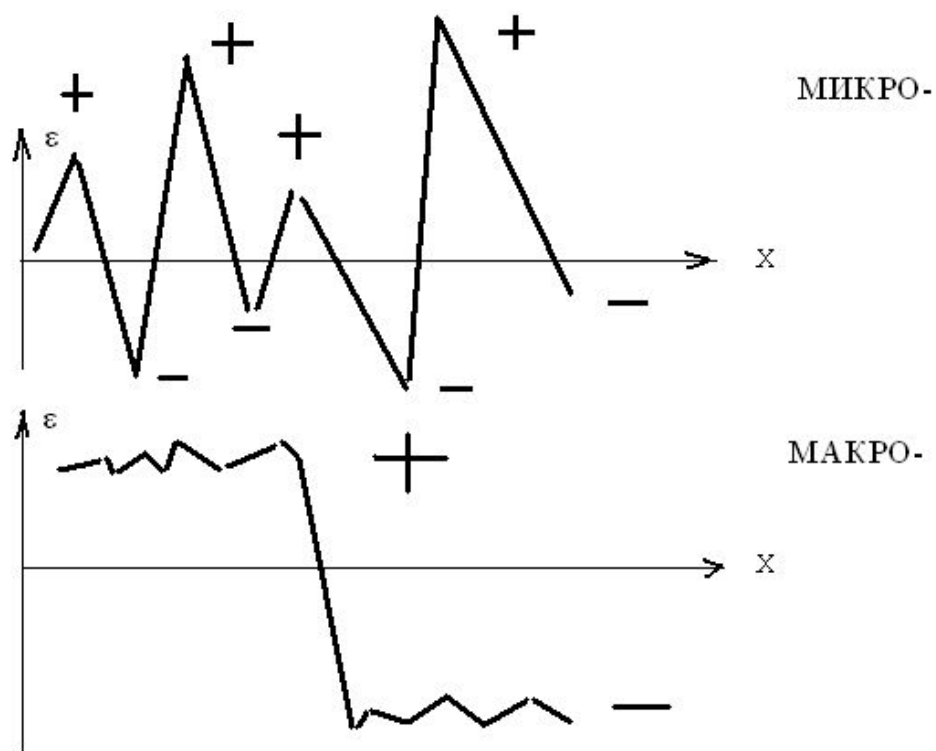


При обычных условиях, близких к стандартным, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta G < 0$.



$\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, при любой температуре $\Delta G < 0$, процесс необратим слева направо.

Микро- и макро гальванические элементы



Ток коррозии

Скорость процесса коррозии (V_k) пропорциональна общему току коррозии (I_k). Ток коррозии можно выразить:

$$I_k = (\varepsilon_k - \varepsilon_a) \cdot n / r , \text{ где}$$

ε_k , ε_a — электродные потенциалы анодных и катодных участков;

r — омическое сопротивление;

n — число элементов на единице поверхности металла.

Необходимое условие такой коррозии —
электрохимическая гетерогенность поверхности металла, на которой образуются анодные и катодные участки.

Коррозионный потенциал металла

$\mathcal{E}$ — потенциал металла, какой???

Равновесный — металл в растворе своей соли.

Система: цинк — морская вода

$\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ - окисление цинка.

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$ - восстановление кислорода.

$\mathcal{E}_{\text{нр}}$ — неравновесный (коррозионный) потенциал цинка в морской воде.

При равенстве скоростей процессов окисления и восстановления потенциал называют **стационарным** - $\mathcal{E}_c$.

$$\mathcal{E}_{\text{Zn/мор.вода}} = -0,8\text{В}$$

Анодный и катодный процессы

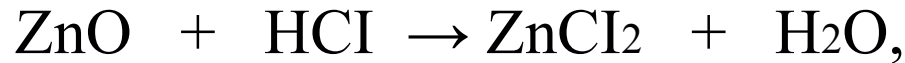


или с учетом гидратации иона металла:



На катодных участках (+) восстанавливается окислитель - ион водорода, вода, кислород.

Окислитель – ион водорода ($pH < 7$)

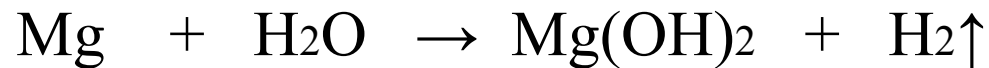


(–) $\text{Zn} \mid \text{HCl} \mid \text{ZnO}$ (+), так как $\varepsilon_{\text{Zn}} < \varepsilon_{\text{ZnO}}$.

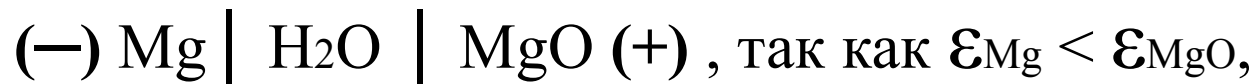


Катодный процесс – восстановление ионов водорода.

Коррозия активных металлов (кальция, магния, алюминия) в воде.

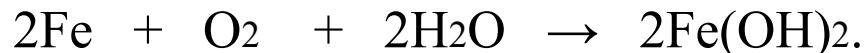
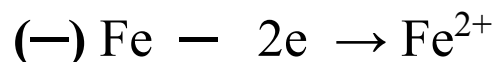


Тот же процесс может быть записан электрохимически в виде работы гальванического элемента:



Катодный процесс – восстановление воды с выделением водорода.

Коррозия стали (железа) в атмосфере



Гидроксид двухвалентного железа в присутствии кислорода может дальше окисляться до трехвалентного состояния:

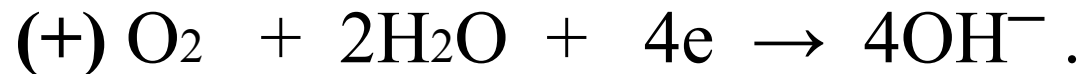


Оба гидроксида частично теряют воду. Образуется сложная смесь частично обезвоженных гидроксидов железа (II, III), называемая **ржавчиной**.

Виды неоднородности поверхности металла

1. Контактная коррозия (макро-). Избирательная коррозия компонента сплава (микро-).

(−) Zn | H₂O, O₂, соли | Cu (+) , так как $\epsilon_{\text{Zn}} < \epsilon_{\text{Cu}}$,



Обесцинкование латуни.

Обесцинкованная латунь



Контактная коррозия кронштейна



Медь-серебро



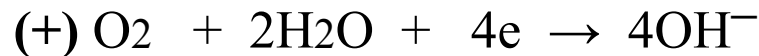
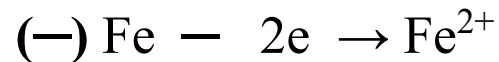
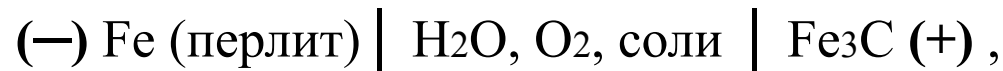
Контактная коррозия



2. Неоднородность стали по углероду (сварной шов)

Высокотемпературная обработка стали, то есть сплава железа с углеродом, например цементита Fe_3C , приводит к потере углерода, который окисляется и улетает в виде углекислого газа.

$$\varepsilon_{\text{перлита}} < \varepsilon_{\text{цементита}}$$



*Сильная коррозия сварного шва (не
прокрашен)*



Коррозия на швах элементов подвески и резьбах



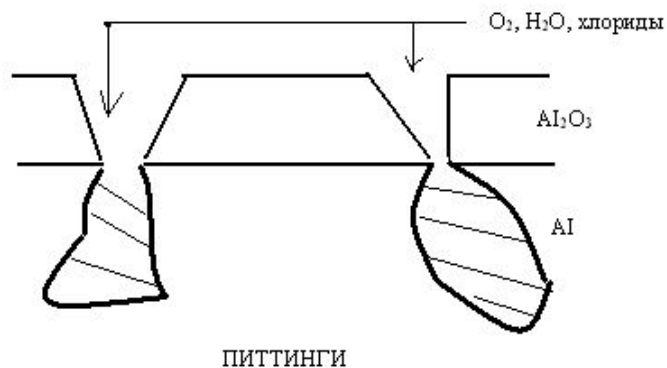
*Отрыв опорной плиты прицепа из-за
коррозии сварного шва*



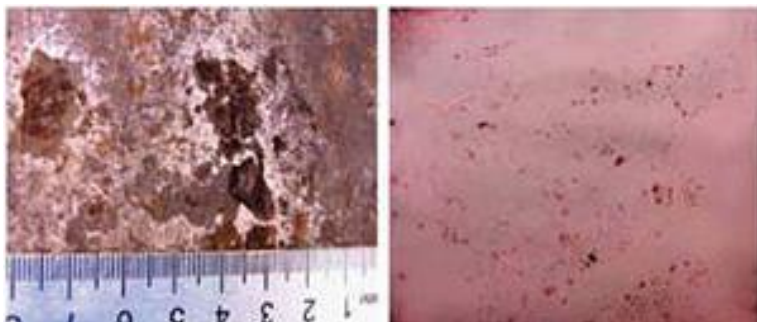
3. Разрушение защитного оксидного слоя



В месте разрушения оксида образуется гальванический элемент, поскольку $\epsilon_{\text{Al}} < \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.



Питтинговая (точечная) коррозия

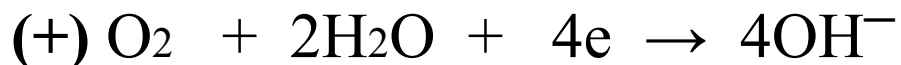


4. Неоднородная обработка поверхности

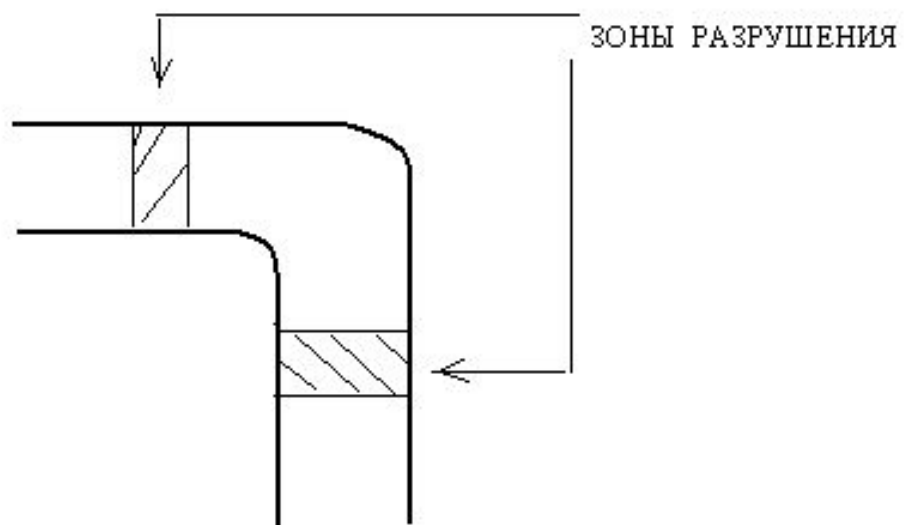
Ферроксил-индикатор содержит водный раствор красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, хлорид натрия и фенолфталеин.

На **анодных участках** в результате окисления железа ионы двухвалентного железа с красной кровяной солью образуют комплексное соединение темно синего цвета.

Катодные участки – розовые (фенолфталеин):



5. Различные внутренние напряжения



6. Неравномерная (дифференциальная) аэрация воды.

Металлическая конструкция омывается водой с различной концентрацией растворенного в ней кислорода на разных участках. На одном участке кислорода больше, на другом – меньше (подводной часть корпуса судна). В поверхностном слое воды содержится много растворенного кислорода, по мере погружения концентрация кислорода снижается.

Электродный потенциал металла зависит от концентрации, чем она меньше, тем потенциал ниже. Участки поверхности металла с меньшей концентрацией растворенного кислорода в воде получают анодами, а значит, подвергаются разрушению (коррозирует участок подводного борта на глубине).

7. Неравномерная соленость воды

В одном месте соленость воды C_1 , а на другом участке – C_2 . Если $C_1 < C_2$, то и $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$. Анодом будет участок конструкции, омываемый менее соленой водой, он и будет подвергаться разрушению.