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 металлов

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 (газыO_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)

$$nMe + \frac{m}{2}O_2 = Me_nO_m$$

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

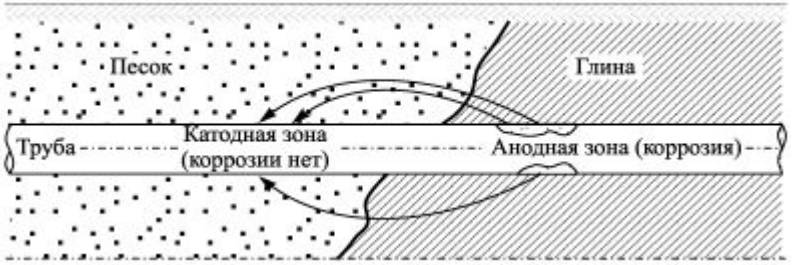


Схема коррозии подземного трубопровода

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

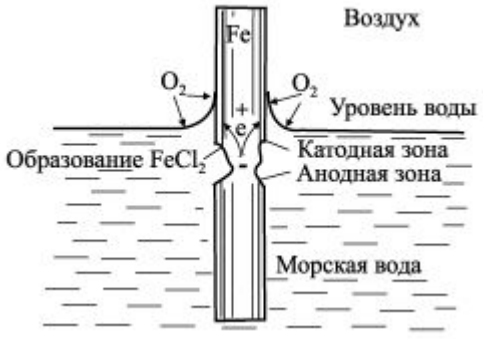
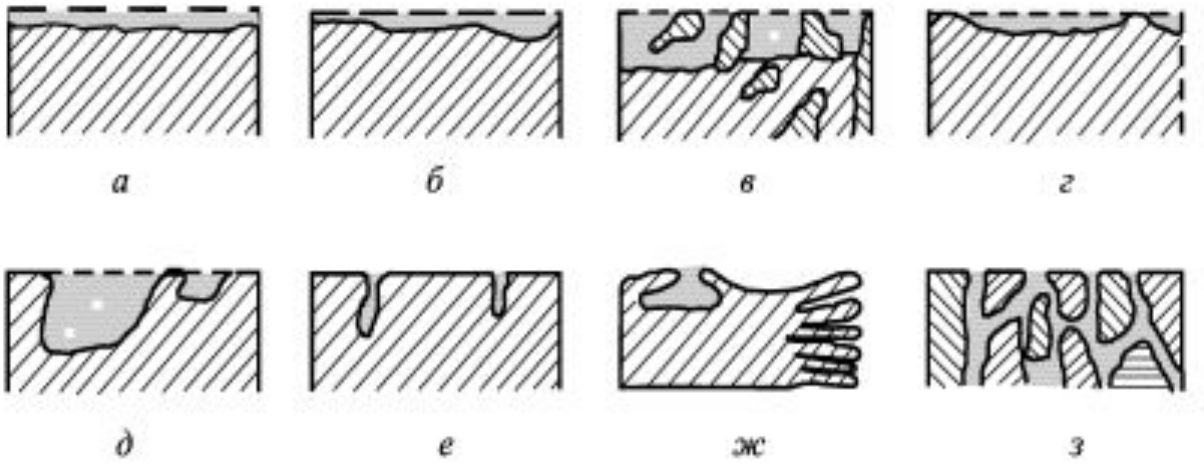


Схема коррозии железа,
погруженного в морскую воду

Классификация по характеру коррозионных разрушений



Виды коррозии:

а - сплошная равномерная; 6 - сплошная неравномерная; в - структурно-избирательная; г -пятнами; d- язвами; е - точками (питтинговая): ж-подповерхностная; г - 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/ м^2/ч):

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

Механизм электрохимической коррозии

Анодное окисление металла:

$$Me^0 - ne^- + mH_2O \rightarrow [Me(H_2O)_m]^{n+}$$

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

$$Ox + ne^- \rightarrow Red$$

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:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0 \uparrow$$

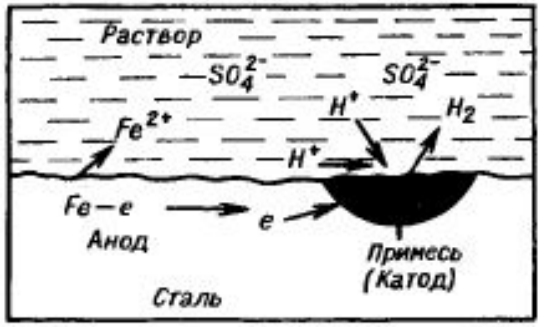


Схема коррозии стали в растворе H_2SO_4 с выделением H_2

В нейтральной и щелочной среде:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$\varphi^p_{2H^+/H_2} = 0{,}186 - 0{,}059 \cdot pH - \eta^K_{H_2}$$

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

В кислых растворах: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

В нейтральной и щелочной средах: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

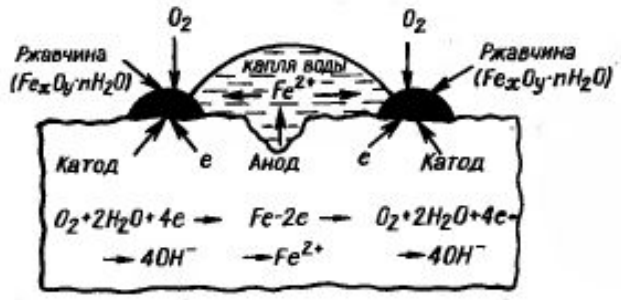


Схема коррозии стали при контакте с водой с поглощением O_2

$$\varphi^p_{O_2/OH^-} = 1{,}21 - 0{,}059pH - \eta^K_{O_2}$$

Термодинамика электрохимической коррозии

Для электрохимических реакций свободная энергия Гиббса:

$$G = -nFE$$

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

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

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 (деэарация, 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

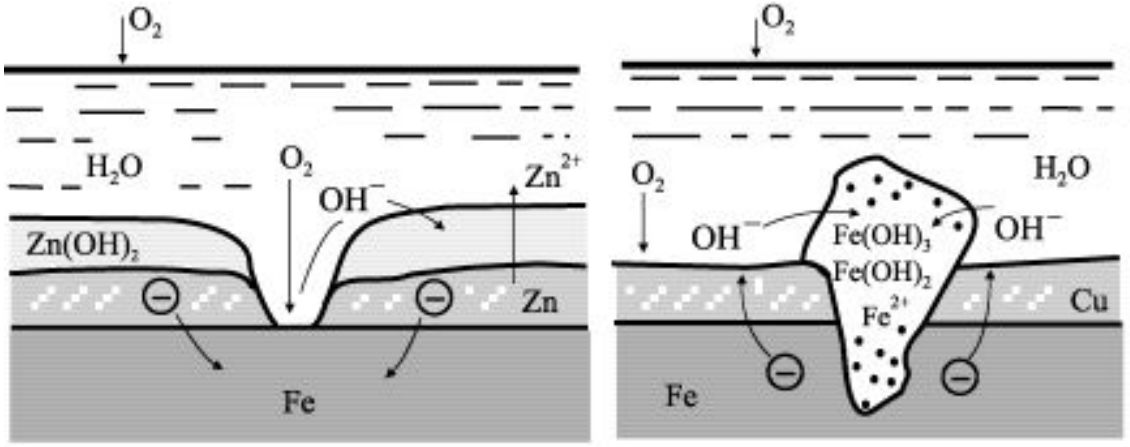
По отношению к стали цинковое покрытие является анодным $\varphi^{p}_{Zn/Zn^{2+}} < \varphi^{p}_{Fe/Fe^{2+}}$

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

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

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

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



$$A: Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

$$K: O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

$$A: Fe^0 - e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

$$K: O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

Вторичные процессы:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

$$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

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

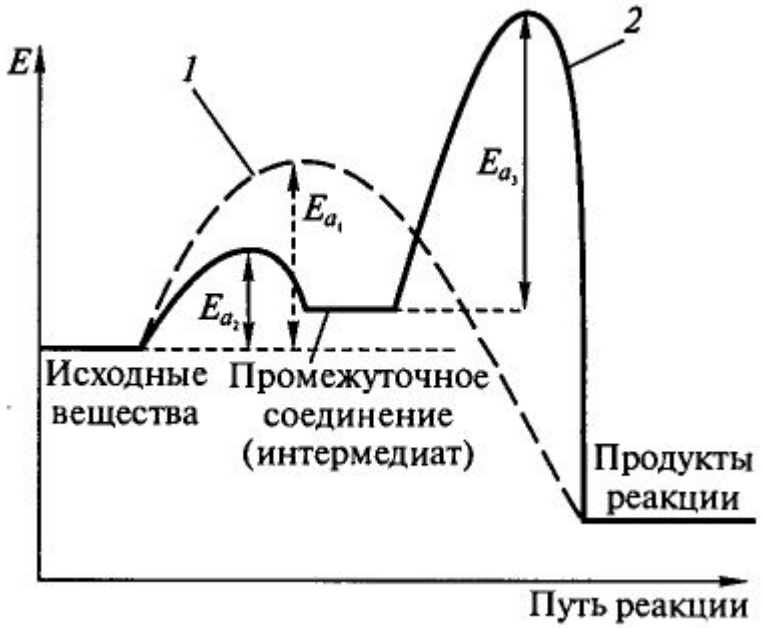
Анодная защита: при анодной защите потенциал защищаемой конструкции смещают в положительную сторону до достижения устойчивого пассивного состояния.

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 pH = 3 с доступом кислорода.

Решение

1. Электродные потенциалы металлов в кислой среде:

$$\varphi^{\text{p}}_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}32\ \text{В} \qquad \varphi^{\text{p}}_{Sn/Sn^{2+}} = -0{,}25\ \text{В}$$

2. Определение катода и анода:

$$\varphi^{\text{p}}_{Sn/Sn^{2+}} > \varphi^{\text{p}}_{Fe/Fe^{2+}}$$ Анод – Fe; катод –Sn

3. Механизм коррозионного процесса:

$$A(-): Fe^0 - 2e^- + mH_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_m]^{2+}$$

$$K(+): 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0 \uparrow$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

4. Расчет потенциалов катодных процессов:

$$\varphi^{p}_{2H^+/H_2} = 0{,}186 - 0{,}059 \cdot pH - \eta^{Sn}_{H_2} = 0{,}186 - 0{,}059 \cdot 3 - 0{,}82 = -0{,}811\ B$$

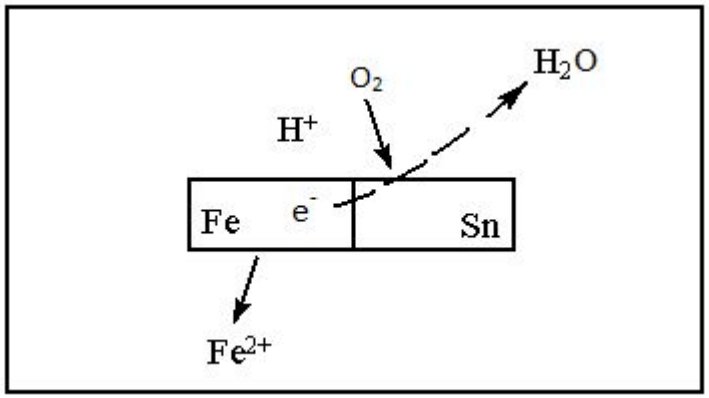
$$\varphi^{p}_{O_2/H_2O} = 1{,}21 - 0{,}059pH - \eta^{Sn}_{O_2} = 1{,}21 - 0{,}059 \cdot 3 - 1{,}21 = -0{,}177\ B$$

5. Определение возможности коррозии:

$$E_1 = \varphi^{p}_{2H^+/H_2} - \varphi^{p}_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}811 - (-0{,}32) = -0{,}491\ B < 0$$

$$E_2 = \varphi^{p}_{O_2/H_2O} - \varphi^{p}_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}177 — 0{,}32 = 0{,}143\ B > 0$$

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.