

Коррозия металлов

1 Определения

- Коррозия – самопроизвольный процесс разрушения металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой
- Характер разрушения:
 - местная коррозия
 - общая (равномерная) коррозия
- Скорость коррозии – важнейший технологический показатель
 - потеря массы за единицу времени на единице поверхности $\frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \cdot \text{сут}}$
 - уменьшение толщины слоя металла в единицу времени (мм/год)
- По механизму протекания коррозия бывает
 - химической (непроводящие среды)
 - электрохимической (проводящие среды)

2 Химическая коррозия

- Место протекания: контакт металла с окислителем
 - нет электрического тока
 - продукты коррозии образуются в месте контакта



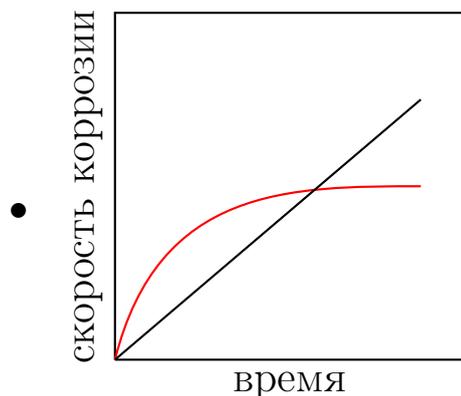
- Примеры:
 - газовая коррозия;
 - растворы неэлектролитов (нефтепродукты)

- Оценка возможности протекания: ΔG , например
 $3\text{Fe}_{(к)} + 2\text{O}_{2(г)} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(к)}, \Delta G = -1014 \text{ кДж}$

– оценка довольно грубая, реакции с $\Delta G < 0$ не всегда протекают

- продукты коррозии могут изолировать металл
- не позволяет оценить скорость

Скорость химической коррозии



Скорость коррозии определяется характером пленки

рыхлая пленка:

$$v_{\text{кор}} = kt \quad (\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Na}_2\text{O})$$

сплошная пленка:

$$v_{\text{кор}} = k \ln t \quad (\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$$

- Толщина пленки: тонкая (до 40 нм), средняя (40-60 нм) толстая (более 60 нм)
- Лучшая защита: сплошная плёнка средней толщины
- Повышение T :
 - скорость коррозии увеличивается по параболе
 - изменение механизма коррозии (хрупкость Cu)
$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{T > 700 \text{ K}} 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$$

3 Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия: общее описание

- Протекает в проводящих средах (почва, растворы)
 - окислитель и восстановитель разнесены
 - аналогия с гальваническим элементом
- *Коррозионный гальванический элемент (КЭ)*
 - анод – металл (окисление)
 - катод – окислитель ($\text{O}_2, \text{H}^+, \text{Cl}_2$ и т.д.)
 - $\epsilon_{\text{КЭ}} = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{металла}}$
 - особенность КЭ: нет внешней цепи

- Оценка возможности протекания:

если $\epsilon_{KЭ} > 0$ коррозия может протекать

Металлические коррозионные элементы

- Металлические КЭ: катод и анод – металлы
 1. два контактирующих металла в разных растворах
($Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$)
 2. один металл в растворах разных электролитов или одного электролита с разной концентрацией
($Cu|Cu^{2+}, c_1 || Cu^{2+}, c_2|Cu, c_1 < c_2$)
 3. два металла погружены в один раствор электролита ($Fe|NaCl|Ni$)
- Примеры таких КЭ:
 - элемент типа 2: растворы с разными температурами ($\Delta T = 10$ К, $\epsilon_{KЭ} = 10^{-3}$ В)
 - элемент типа 3: один металл с разным состоянием поверхности (сварка, ковка и т.п.)

Процессы на электродах КЭ

- Анод КЭ: окисление металла $M - ne = M^{n+}$
 $E_{\text{анода}} = E^\circ(M^{n+}/M)$ (концентрация неизвестна)
- Катод КЭ: восстановление окислителя
 - восстановление H^+ – водородная деполяризация
 $2H^+ + 2e = H_2$ (рН < 7)
 $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ (рН \geq 7)
 - восстановление O_2 – кислородная деполяризация
 $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ (рН < 7)
 $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ (рН \geq 7)
- Электродные потенциалы ($E_{\text{катода}}$)
 - $E(2H^+/H_2) = -0.059\text{pH}$
 - $E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0.059\text{pH}$
- Напоминание: $\epsilon_{KЭ} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$

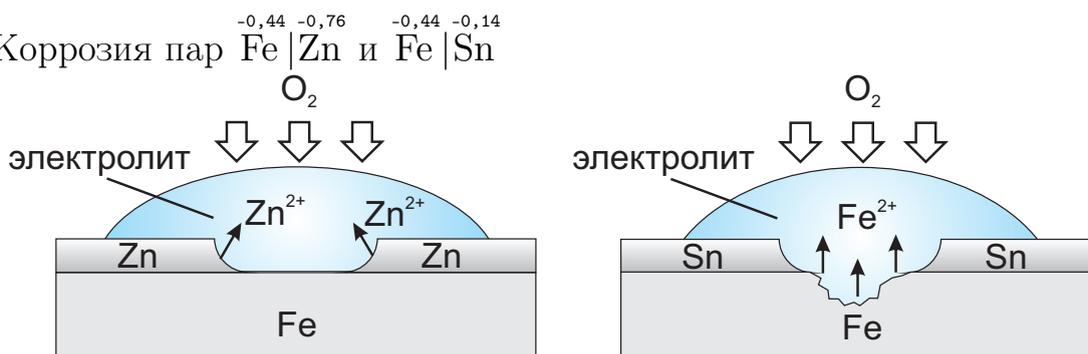
Вторичные процессы на электродах

- Коррозия металлов при $\text{pH} \geq 7$ может сопровождаться образованием нерастворимого гидроксида
- Коррозия цинка в кислой среде без кислорода
 - К: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$
 - А: $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$
 - Суммарно: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
- Коррозия цинка в нейтральной среде без кислорода
 - К: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 - А: $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$
 - Суммарно: $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2$
- Вывод: коррозия в нейтральной среде протекает медленнее из-за нерастворимости продуктов коррозии

Коррозионное поведение контакта металлов

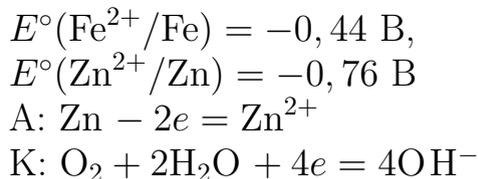
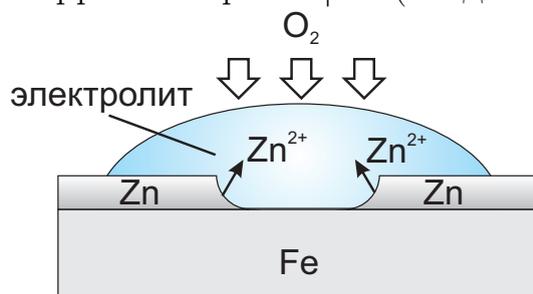
- Основные правила для случая коррозии металла, который находится в контакте с другими металлами
 - металл с меньшим потенциалом выполняет роль анода и разрушается
 - второй металл пары остается неизменным, выполняя роль катода, на котором восстанавливается окислитель (H^+ или O_2)
 - коррозия протекает тем интенсивнее, чем больше разница потенциалов контактирующих металлов

- Коррозия пар $\overset{-0,44}{\text{Fe}} | \overset{-0,76}{\text{Zn}}$ и $\overset{-0,44}{\text{Fe}} | \overset{-0,14}{\text{Sn}}$



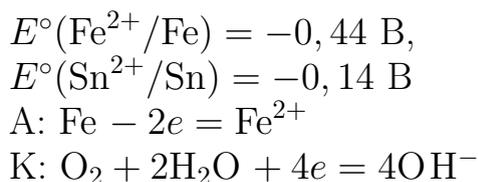
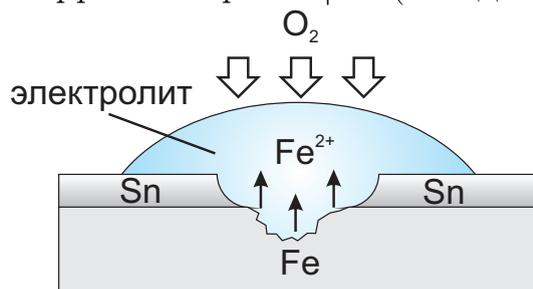
Коррозия контактирующих металлов

- Коррозия пары Fe|Zn (анодное покрытие)



- Анодное покрытие защищает металл даже при повреждении покрытия

- Коррозия пары Fe|Sn (катодное покрытие)



- Это покрытие защищает металл до повреждения

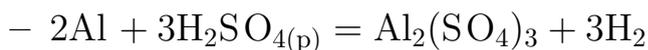
4 Факторы, влияющие на коррозию

Пассивность металла

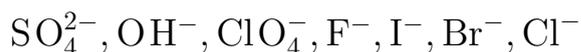
- Пассивность: образование на поверхности металла защитной пленки

- Пример: $2\text{Al} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{AlPO}_4\downarrow + 3\text{H}_2$

- Чаще всего пленка образована оксидом

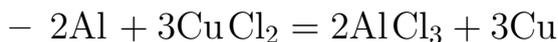


- Депассивация – обратный процесс. Стимулируется депассиваторами, которыми выступают анионы:



- Пример





- Анионы-окислители (MnO_4^- , CrO_4^{2-}) могут как ускорять коррозию (восстанавливаясь на катоде), так и замедлять ее (пассивируя металл)

Влияние pH на скорость коррозии

- Общее правило: *чем меньше pH, тем больше потенциал катода, тем выше скорость коррозии*
- Металлы делятся на 5 групп
 - с полной коррозионной стойкостью (Pt, Ag, Ti)
 - стойкие в щелочных средах, но разрушающиеся в кислых (Cd)
 - устойчивые в кислых средах, но разрушающиеся в щелочных (Ta, Mo, W)
 - устойчивые лишь в нейтральной среде (Zn, Al, Sn)
 - малоустойчивые в кислых средах, умеренно стойкие в нейтральных средах и пассивные в щелочных средах (Mg, Mn, Fe)

Влияние других факторов

- На скорость коррозии влияют ионы которые
 - образуют нерастворимые соединения на поверхности металла (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} на Fe)
 - являются депассиваторами и увеличивают скорость коррозии
 - гидролизуются и влияют на pH среды
- Повышение температуры ускоряет коррозию. Исключения: изменение механизма реакции

