

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в результате окислительно-восстановительного (**химического, электрохимического и биологического**) взаимодействия их с окружающей средой.

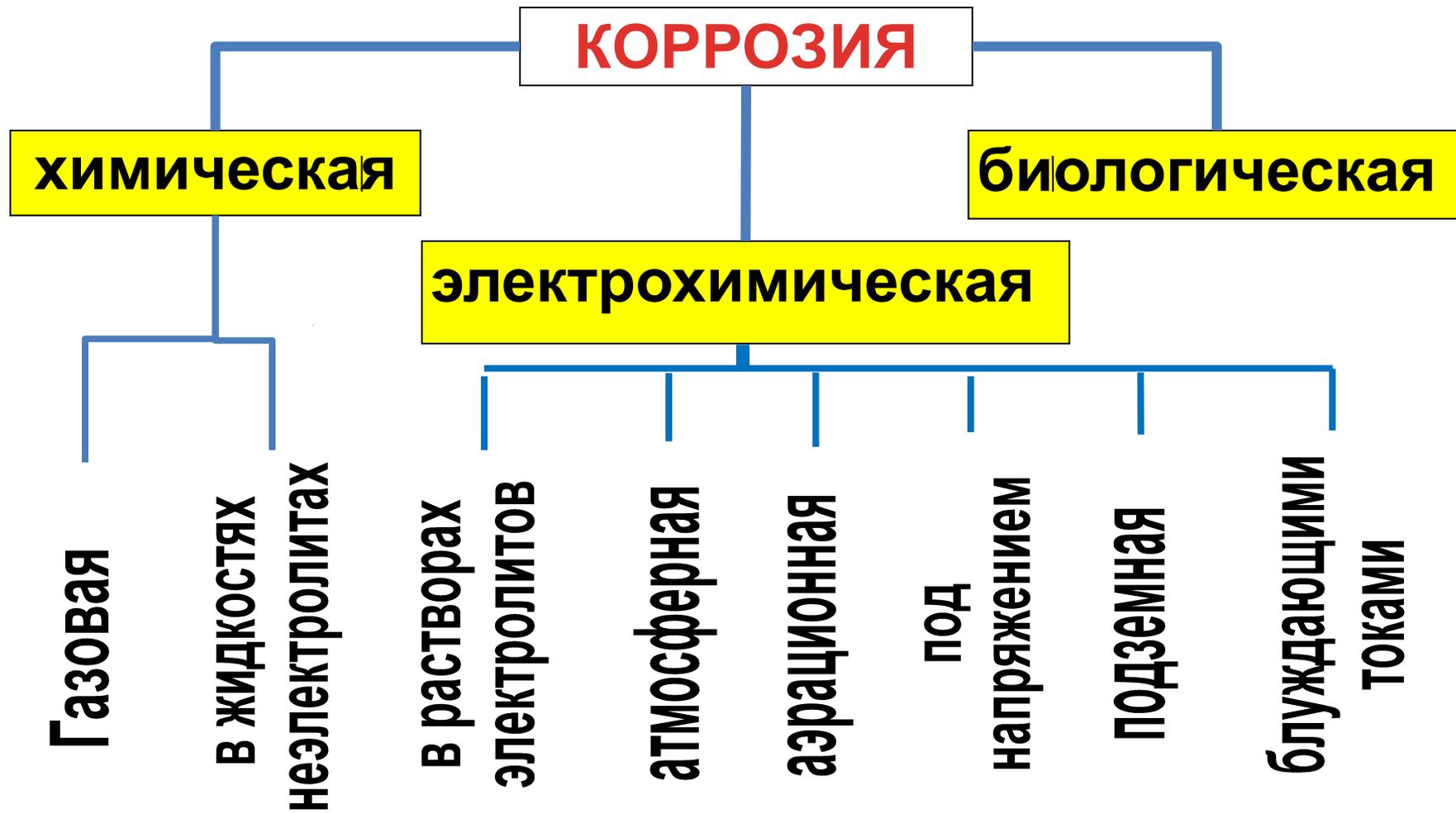


Коррозия протекает с ум-нием эн. Гиббса:



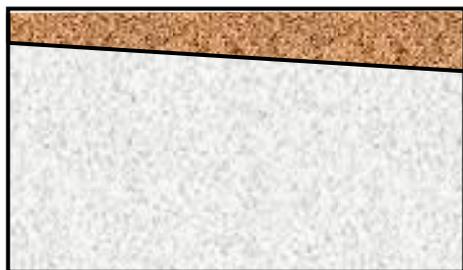
Основной причиной корроз. разрушения металлов и сплавов является их термодинамическая неустойчивость.

Классификация коррозионных процессов.

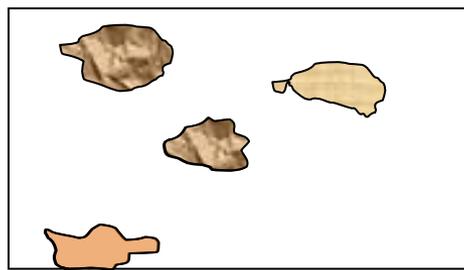


Типы коррозионных поражений металлов.

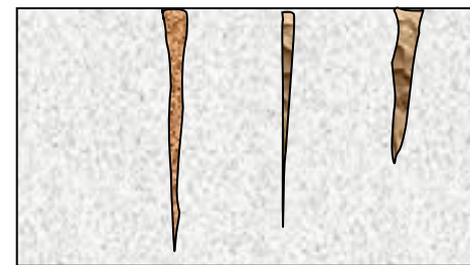
макроуровень



1- равномерная

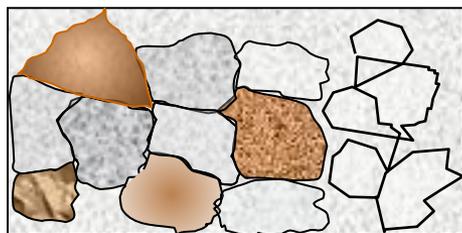


2 - селективная

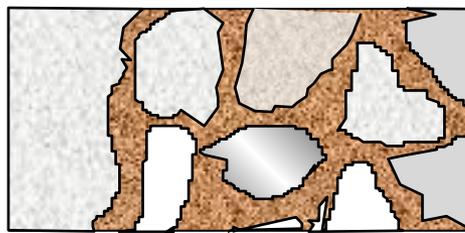


3 - точечная (питинг)

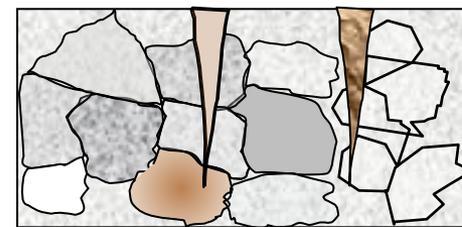
микроуровень



4 - отд. зёрна



5-межкристаллитная



6-транскристаллитная
ножевая



- зона коррозии



- кристаллиты

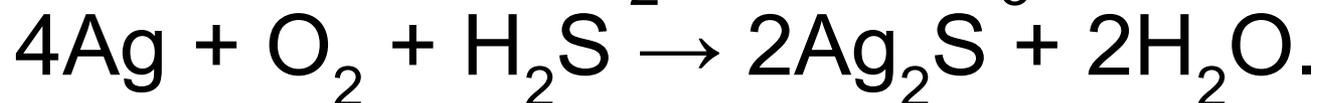
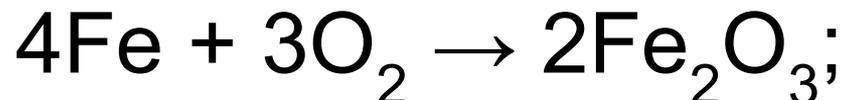
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

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

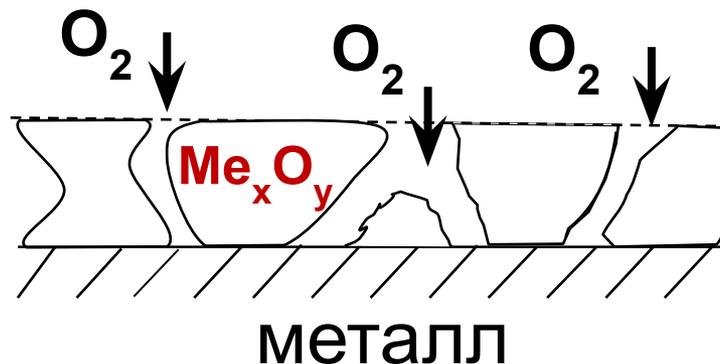
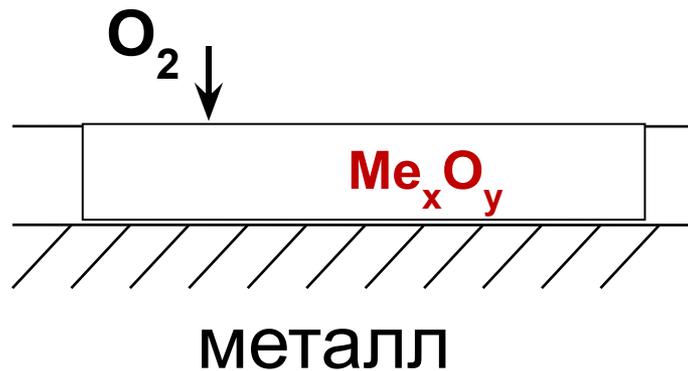
Различают газовую коррозию и коррозию в жидких неэлектролитах.

ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ – это разрушение металла при контакте с сухими газами при высоких т-рах. Она имеет место при работе двигателей внутреннего сгорания, при хим. 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:



Влияние характера оксидной плёнки



Различают жаростойкость и жаропрочность металлов.

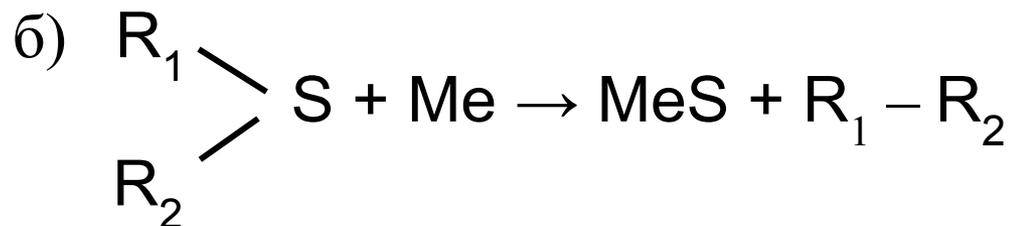
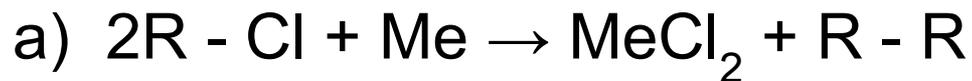
ЖАРОСТОЙКОСТЬ – это устойчивость металлических материалов к коррозии при высоких температурах в окислительной атмосфере,

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 эл. ток) относятся жидкости орг. происхождения – спирты, бензол, хлороформ, керосин, нефть, бензин и др., а также ряд жидкостей неорг. происхождения – расплавленная сера, жидкий бром и др. В чистом виде орг. жидкости практически не реагируют с металлами, но в присутствии даже незначительного кол-ва примесей процессы взаимодействия резко усиливаются. Ускоряет коррозионные процессы наличие серосодержащих в-в, растворённого кислорода, повышение т-ры. Несмотря на сложность коррозионных процессов, в принципе они представляют собой обычные гетерогенные химические реакции:



где R - органический радикал.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

возникает при соприкосновении металла с электропроводящей средой (водой, водн. р-рами 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 элект. потенциалов** в местах их контакта и возникновению микротока. Участки относительно чистого металла поляризуются анодно, а примеси – катодно.

Причиной образования короткозамкнутых микро-ГЭ в металле, кроме примесей, может быть **любая энергетическая неоднородность** его пов-сти, вызванная неоднородностью хим. или фаз. состава как самого металла, так и окружающей его коррозионной среды, а также мех. состояния металла.

Наличие энергетической неоднородности на соседних участках металл. пов-сти приводит к тому, что участок с **БОЛЕЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ** электродным потенциалом становится анодом, а с **БОЛЕЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ** – катодом.

На аноде происходит **окисление** и растворение металла по схеме:



На катоде протекает **восстановление** в виде одного из двух процессов :
**ВОДОРОДНОЙ ИЛИ КИСЛОРОДНОЙ
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ.**

ВОДОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ –

с восстановлением водорода.

В кислой среде:



в нейтральной или щелочной среде:



$$\phi(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2^0) = -0,059\text{pH}.$$

протекает при ограниченном доступе кислорода. Ех., под толстым слоём воды или в кислых р-рах, в к-рых растворимость кислорода очень низка.

КИСЛОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ

с восстановлением атмосферного кислорода,
растворённого в коррозионной среде

протекает по схеме:



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

При водородной деполяризации эл.хим.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 ($\phi^0 \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,8 \text{ V}$).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Au

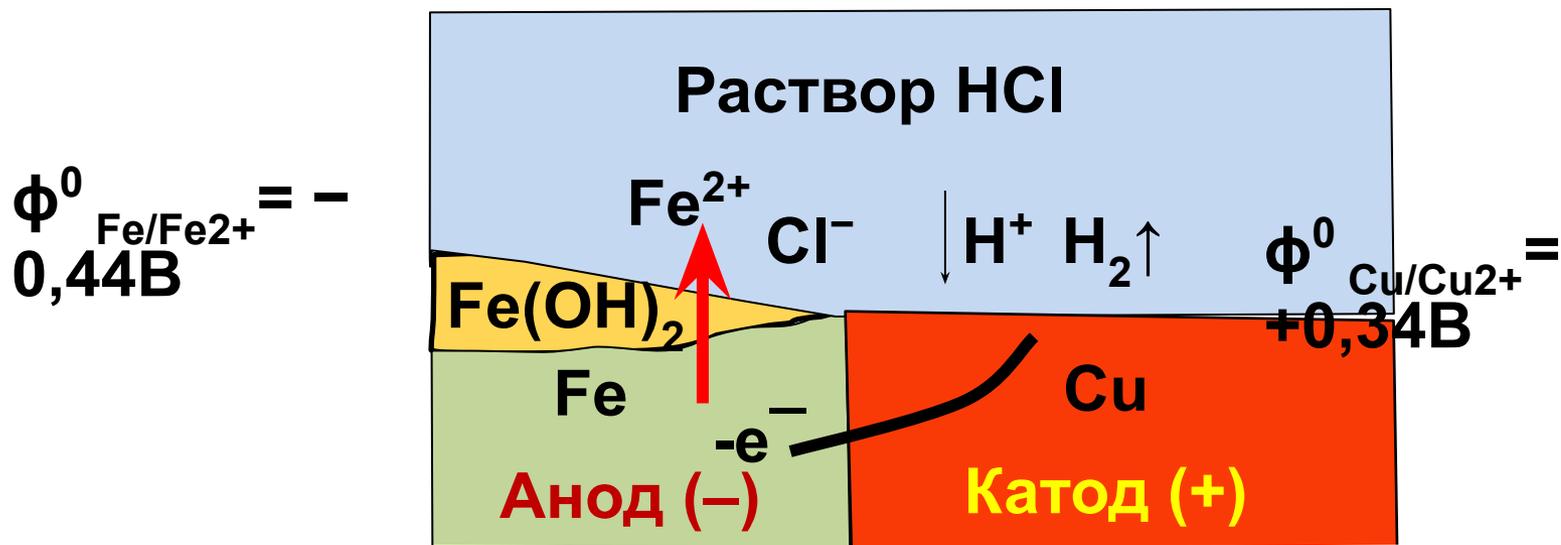
МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

При эл.хим.коррозии металлов выделяют четыре механизма, вызывающих образование и работу короткозамкнутых микро-ГЭ в результате:

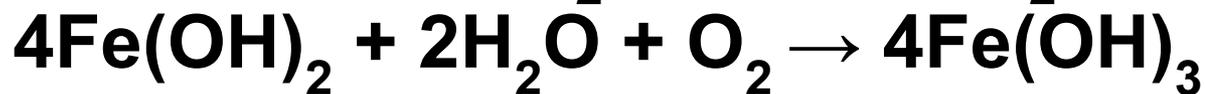
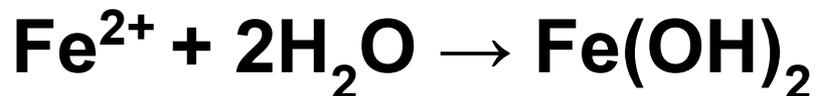
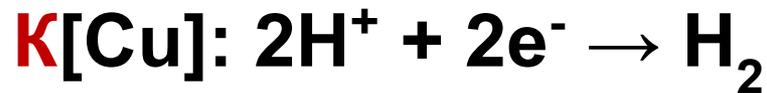
- 1) контакта двух разных металлов;
- 2) контакта металла с продуктом коррозии;
- 3) разной концентрации ок-ля на пов-сти металла;
- 4) изменения электродного потенциала металла под действием механических напряжений.

Как особый случай рассматривается коррозия под действием блуждающих токов.

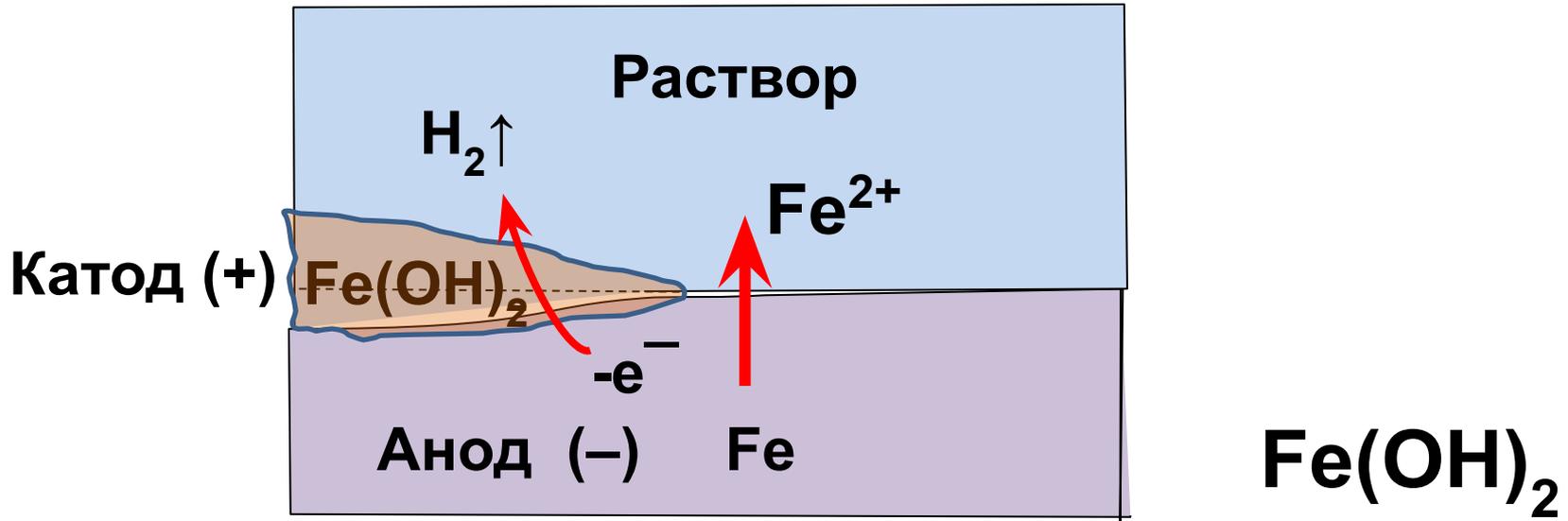
1. КОНТАКТ ДВУХ МЕТАЛЛОВ.



$$\Phi^0_{\text{Fe/Fe}^{2+}} = -0,44\text{В}, \quad \Phi^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = +0,34\text{В}$$



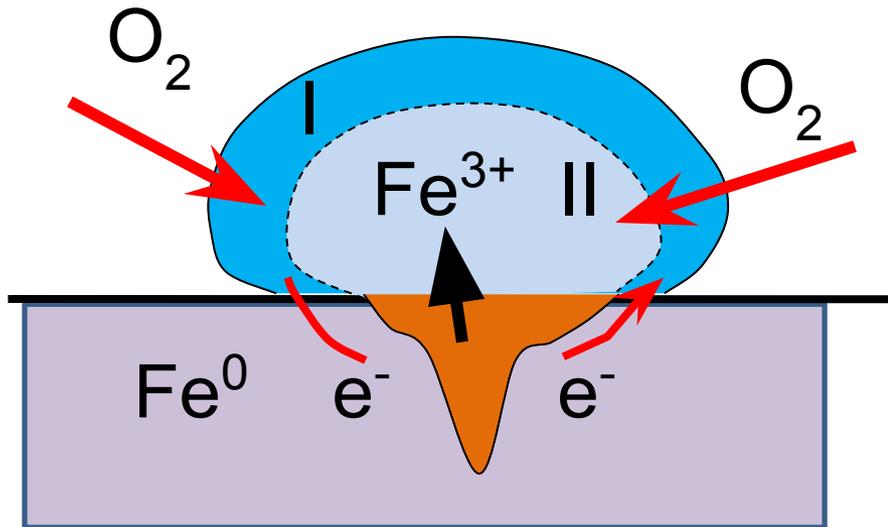
2. КОНТАКТ С ПРОДУКТОМ КОРРОЗИИ.



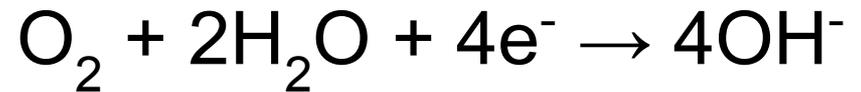
3) РАЗНАЯ КОНЦ-ЦИЯ ОК-ЛЯ НА ПОВ-СТИ МЕТАЛЛА

$$\phi(O_2/H_2O) = +1,23 + 0,03 \lg[O_2] - 0,059 \text{pH}$$

$$[O_2]_I > [O_2]_{II} \quad \phi_I > \phi_{II}$$



на катоде (+)К:



на аноде (-)А:

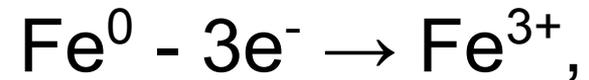
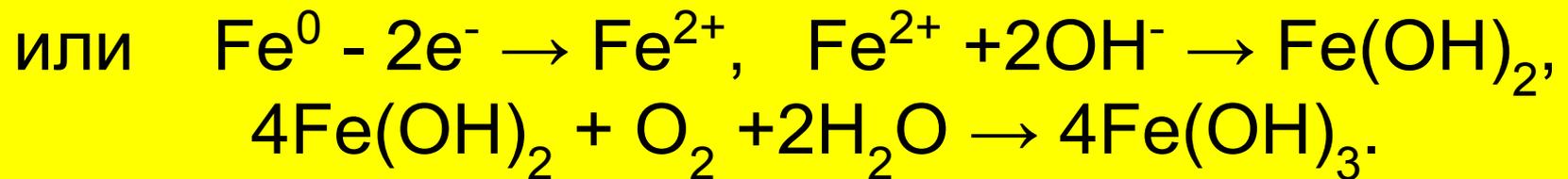


Схема аэрационной коррозии. $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3,$

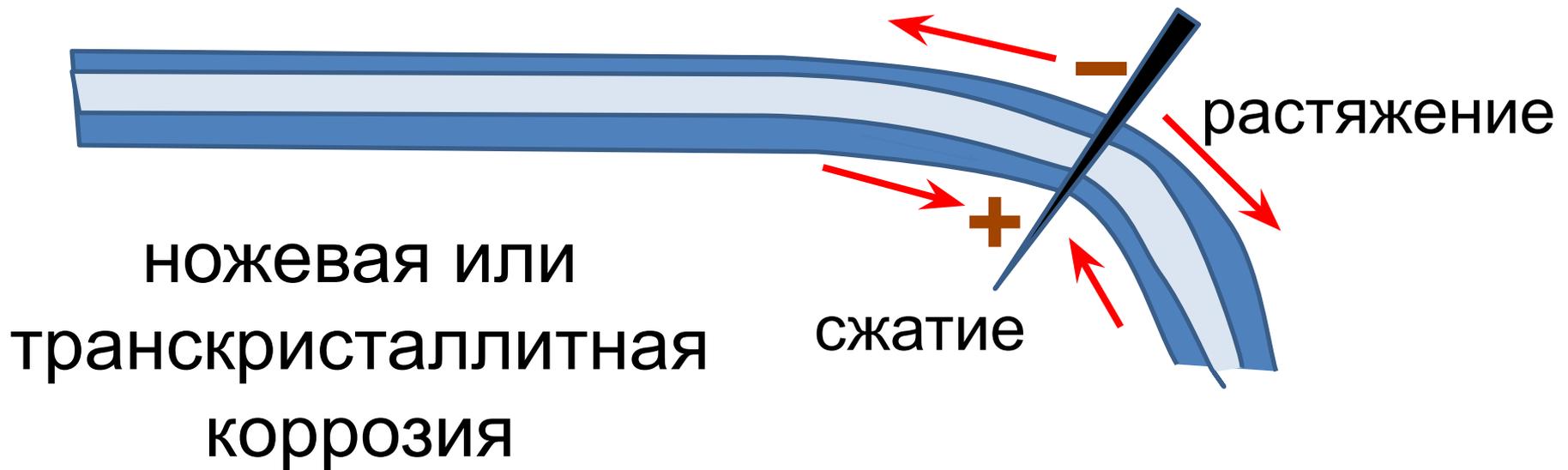


4. КОРРОЗИЯ ПОД МЕХ. НАПРЯЖЕНИЕМ.

Статические механ. напряжения могут понижать термодинамическую устойчивость металла, разрушать защитные пленки. При их неравномерном распределении сжатые области крист. решетки металлов вследствие перераспределения электронов, заряжаются **положительно**, а растянутые – **отрицательно**. При одноврем. воздействии коррозионной среды и механических напряжений происходит растрескивание металла (или **ножевая коррозия**) – один из наиболее опасных видов коррозионного разрушения.

4. Коррозия под механ. напряжением

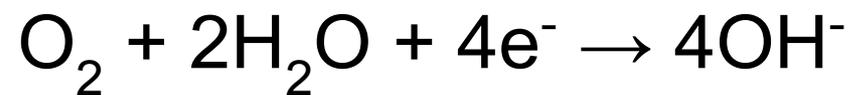
$$\varphi_{\text{сжат}} > \varphi_{\text{растяж}}$$



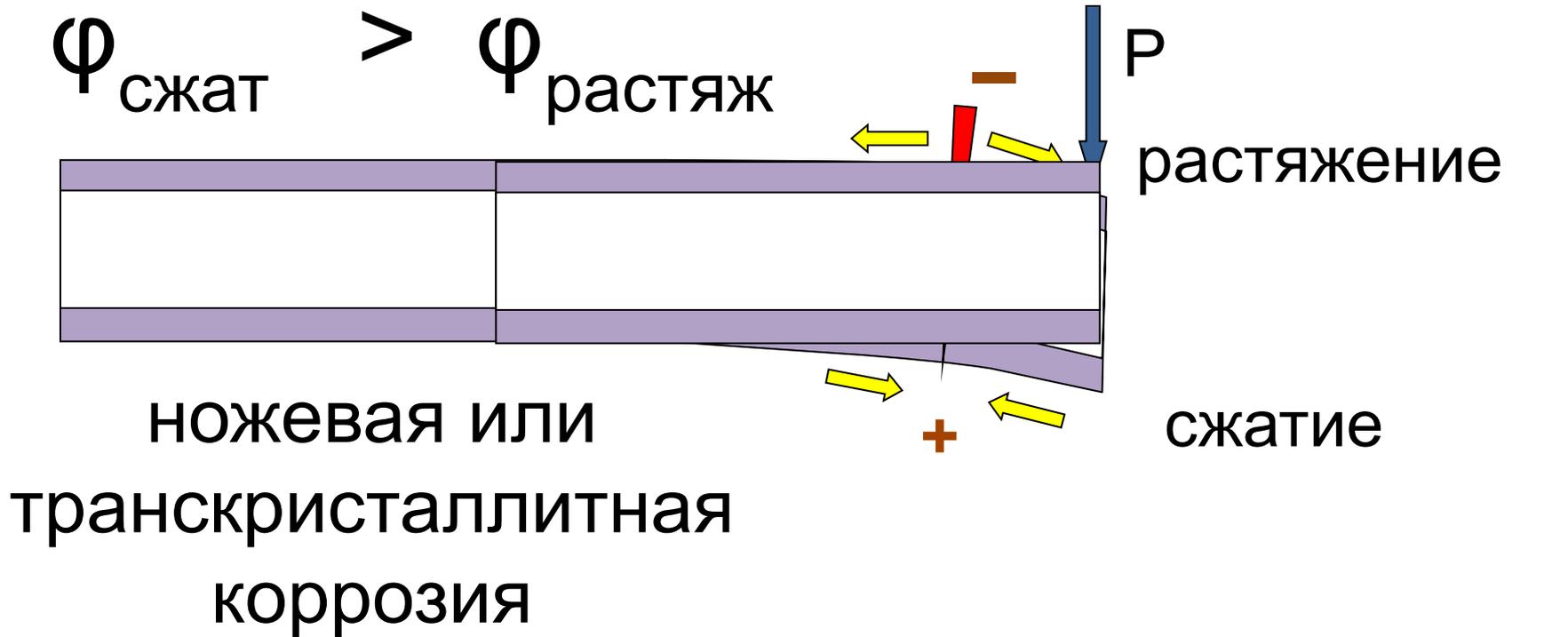
на аноде (-) А:



на катоде (+) К:



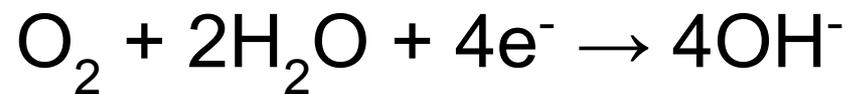
4. Коррозия под механ. напряжением



на аноде (-) А:



на катоде (+) К:



ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

легирование металлов

защитные покрытия

электрохимическая защита

обработка коррозионной среды

металлические

неметаллические

химические

внешним током

протекторная

катодные

анодные

диффузионная металлизация

лаки, краски

полимеры

гуммирование

силикаты, эмали

смазки, пасты

азотирование

пассивирование

фосфатирование

оксидирование

алитирование

хромирование

метод окунания

Катодное покрытие – это покрытие менее активным металлом. ехр: Sn на Fe (луженое железо). Тип покрытия легко определяется при нарушении его целостности. При наличии плёнки влаги образуется гальваническая пара, в к-рой анодом явл-ся более акт. металл – железо, а катодом – менее акт. металл (олово – покрытие). Более акт. металл – железо - будет окисляться, корродировать, а на менее акт. металле – олове - будут идти процессы восстановления.

$$\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14B \quad \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B$$

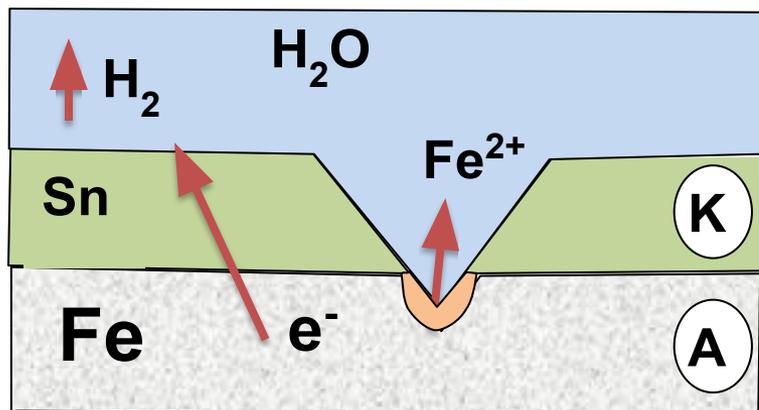
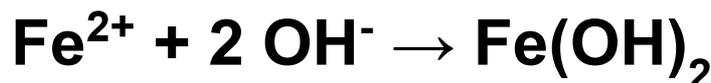


Схема коррозии.



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.

Анодное покрытие – это покрытие более активным металлом, например, железом - цинком (оцинкованное железо). При нарушении целостности покрытия в образовавшемся ГЭ металл покрытия (цинк) становится анодом и разрушается вместо основного металла (железо).

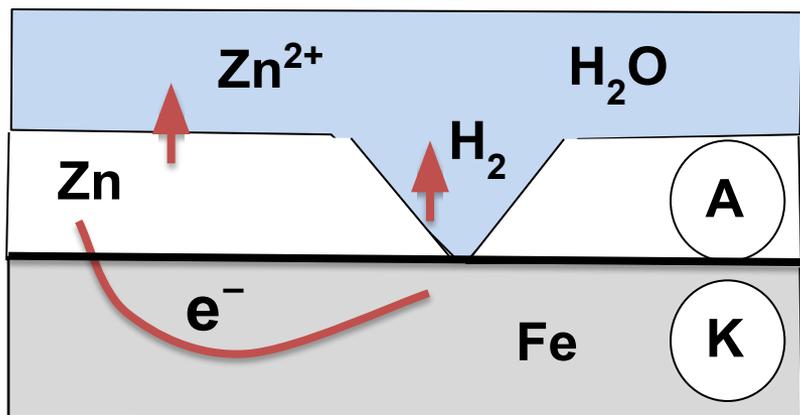
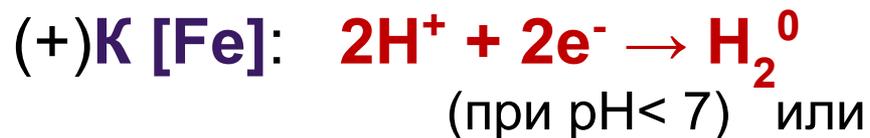
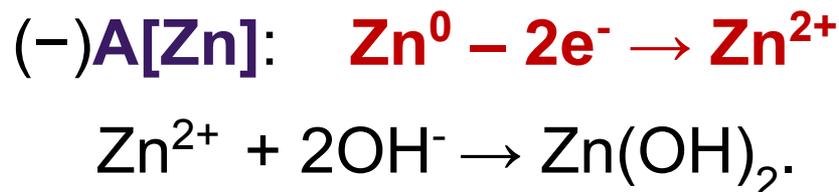


Схема коррозии.



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

Протекторная защита евр., трубопровода во влажном грунте. К трубопроводу присоединен цинк, образуется гальванический элемент, в к-ром 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.

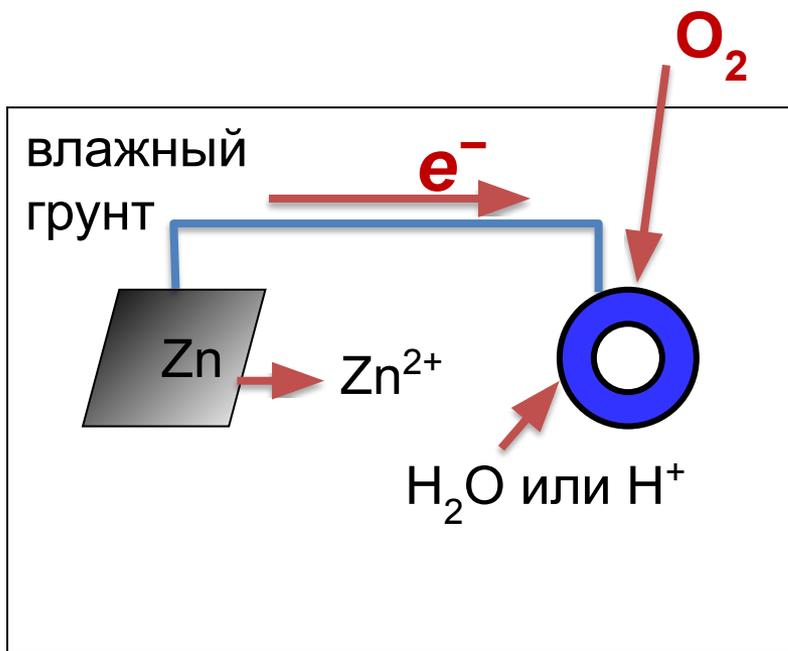
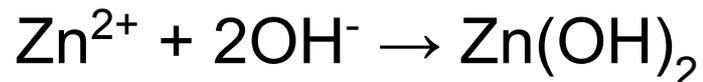
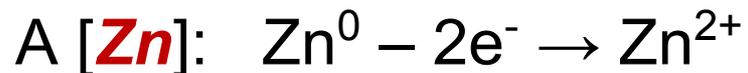


Рис.13.



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 (катодно), а к положительному, аноду - железный лом (или старый рельс), который разрушается, сохраняя тем самым трубопровод .

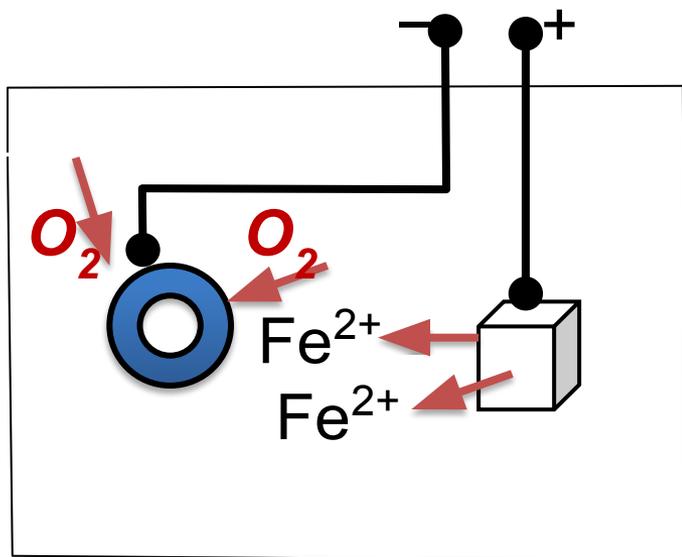
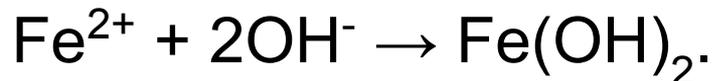


Рис.14.

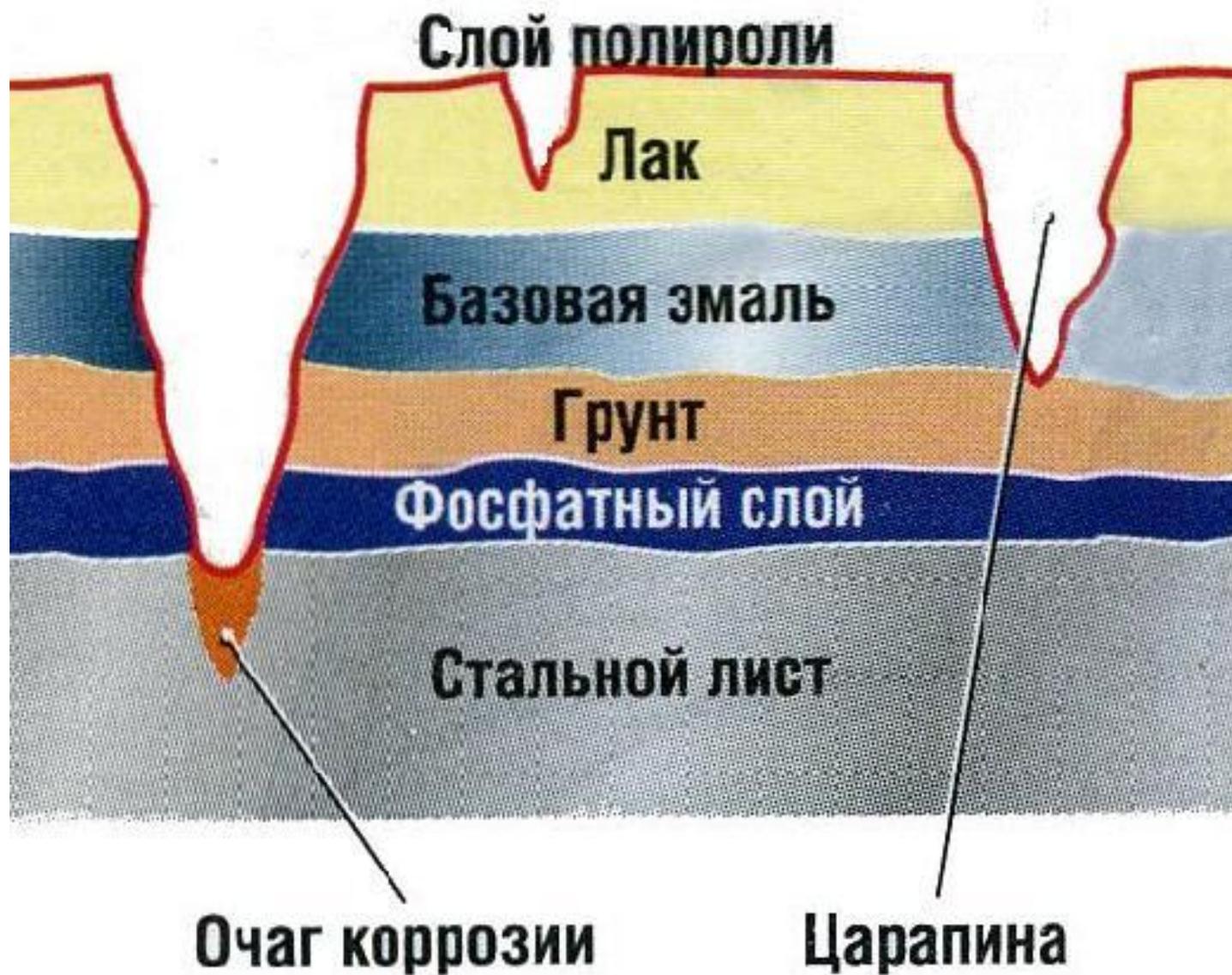
Анод (старый рельс):



Катод (трубопровод):



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



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Au

ослабление восстановительных свойств активности

