

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 уменьшением энергии Гиббса:



Основной причиной разрушения металлов и сплавов является их термодинамическая неустойчивость.

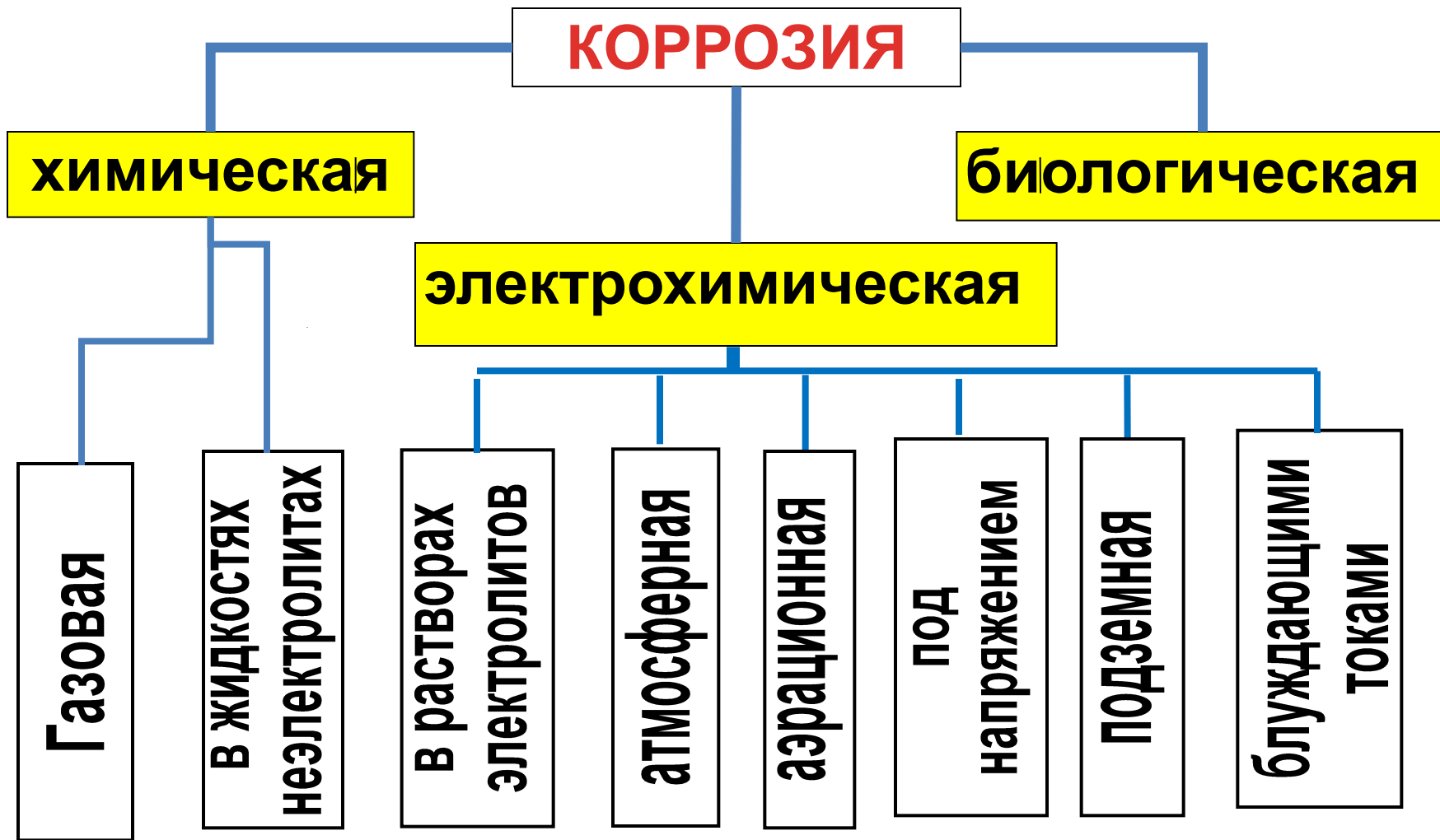
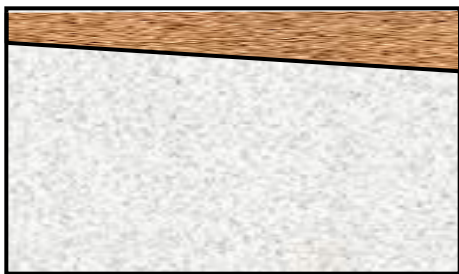


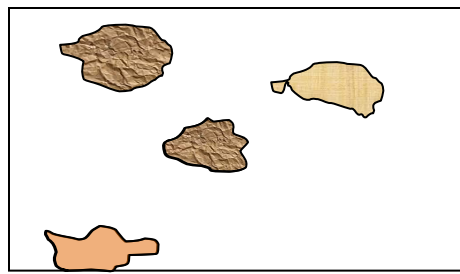
Рис. 1. Классификация коррозионных процессов.

Рис.2. Типы коррозионных поражений металлов.

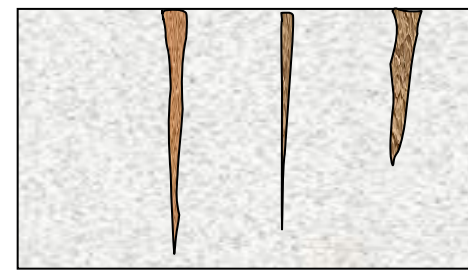
макроуровень



1- равномерная

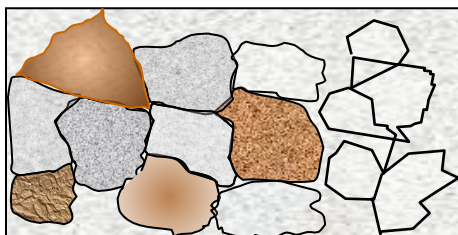


2 - селективная

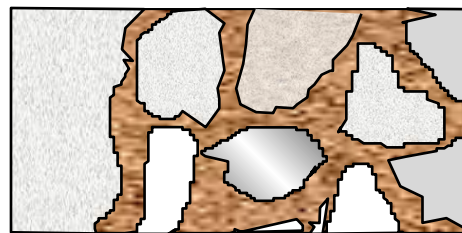


3 - точечная (питинг)

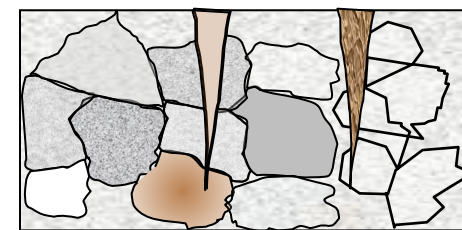
микроуровень



4 - отд. зёрна



5-межкристаллитная



6-транскристаллитная
ножевая

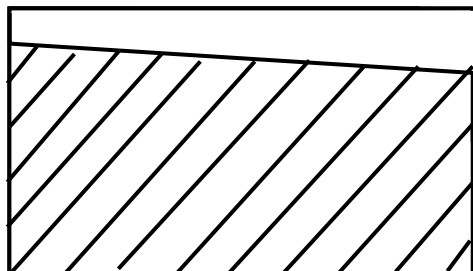


- зона коррозии

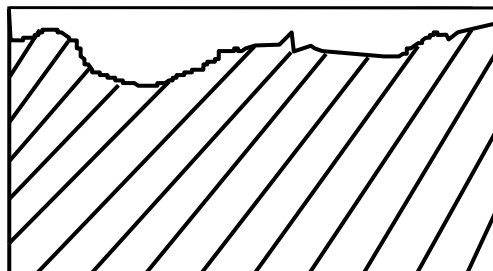


- кристаллиты

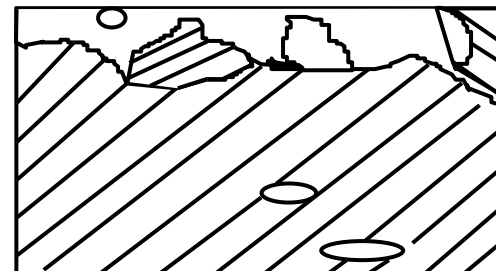
Рис.2. Типы коррозионных поражений металлов.



1-
РАВНОМЕРНАЯ



2-
НЕРАВНОМЕРНАЯ



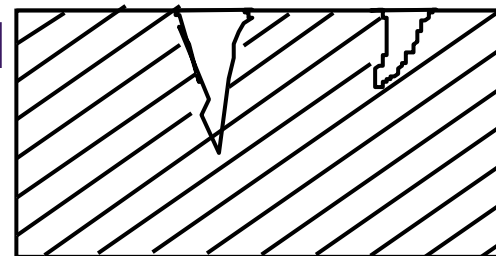
3-структурно-избир-ная



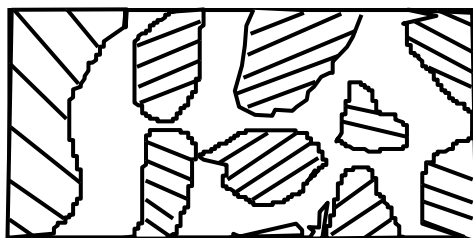
4-ПЯТНАМИ



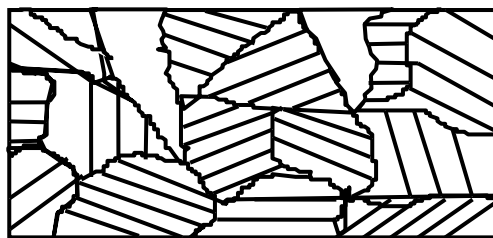
5-ЯЗВАМИ



6-ПИТТИНГ



7-
МЕЖКРИСТАЛЛИТНА
Я  - зона коррозии



8-НОЖЕВАЯ



9-
ПОДПОВЕРХНОСТН
АЯ  - кристаллиты

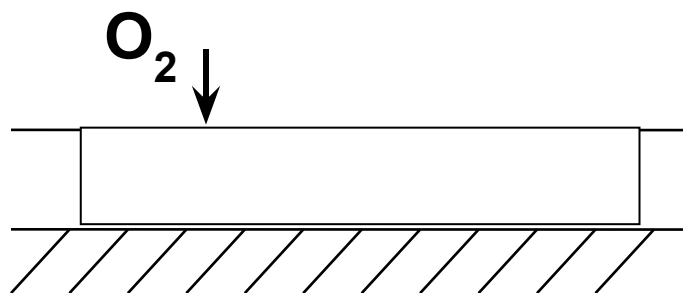
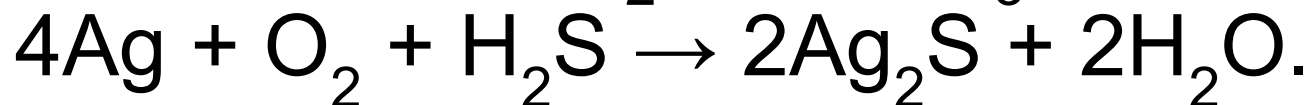
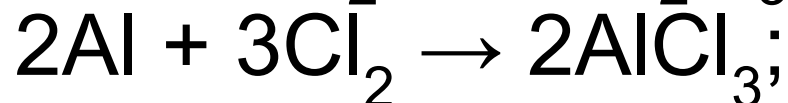
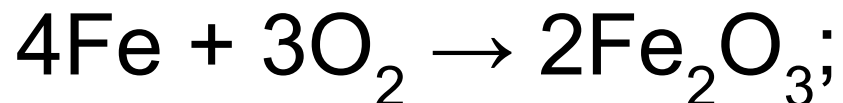
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

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

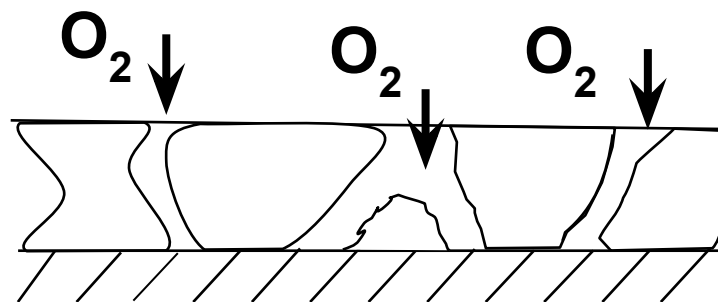
Соответственно различают газовую коррозию и коррозию в жидких неэлектролитах.

Газовая коррозия – это разрушение металла при контакте с сухими газами при высоких температурах. Она имеет место при работе двигателей внутреннего сгорания, при химической 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:



металл



металл

Различают жаростойкость и жаропрочность металлов.

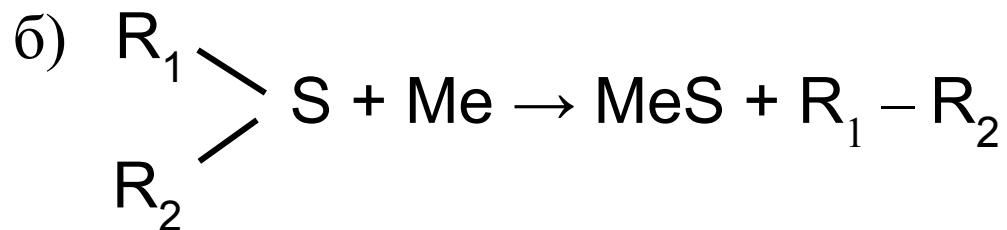
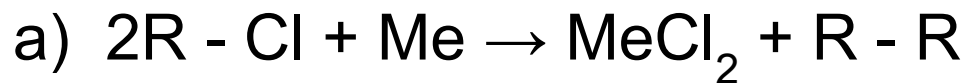
ЖАРОСТОЙКОСТЬ - это устойчивость металлических материалов к коррозии при высоких температурах в окислительной атмосфере,

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 электрический ток) относятся жидкости органического происхождения - спирт, бензол, хлороформ, керосин, нефть, бензин и др., а также ряд жидкостей неорганического происхождения - расплавленная сера, жидкий бром и др. В чистом виде органические жидкости практически не реагируют с металлами, но в присутствии даже незначительного количества примесей процессы взаимодействия резко усиливаются. Ускоряет коррозионные процессы наличие серосодержащих веществ, растворённого кислорода, повышение температуры. Несмотря на сложность развития коррозионных процессов, в принципе они представляют собой обычные гетерогенные химические реакции:



где R - органический радикал.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Эл.хим.коррозия возникает при соприкосновении металла с электропроводящей средой (водой, водными растворами 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.

В общем случае причиной образования короткозамкнутых микрогальванических элементов может служить не только наличие примесей в металле, но и любая **энергетическая неоднородность** его поверхности, вызванная неоднородностью химического или фазового состава как самого металла, так и окружающей его коррозионной среды, а также механического состояния металла. Наличие энергетической неоднородности на соседних участках металлической поверхности 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 один из двух процессов восстановления, получивших название **ВОДОРОДНОЙ И КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ.**

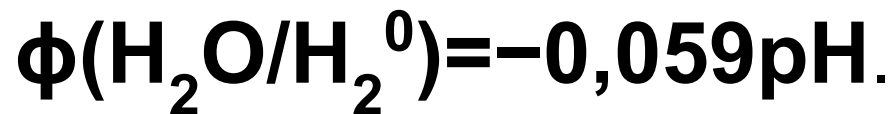
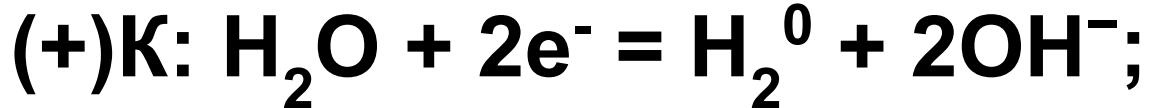
ВОДОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ

сопровождается восстановлением на катодных участках водорода.

в кислой среде:



в нейтральной или щелочной среде:



протекает в случаях, ограниченного доступа кислорода. Имеет место под толстым слоём воды или в кислых растворах, в которых растворимость кислорода очень низка.

КИСЛОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ обусловлена восстановлением атмосферного кислорода, растворённого в коррозионной среде, и протекает по схеме:



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

при водородной деполяризации электрохимической 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 ($\phi^0 \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,8 \text{ В}$).

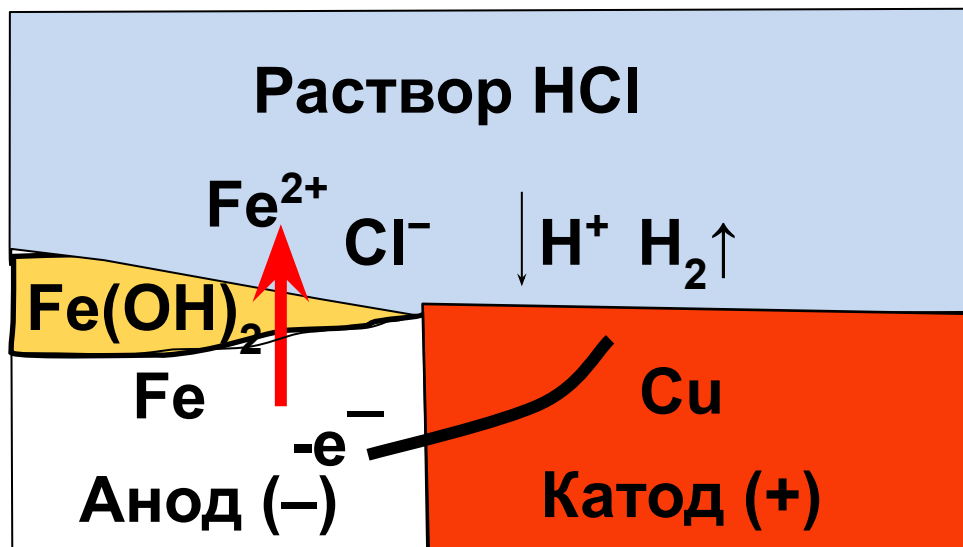
МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

При электрохимической коррозии металлов выделяют четыре механизма, вызывающих образование и работу короткозамкнутых микрогальванических элементов в результате:

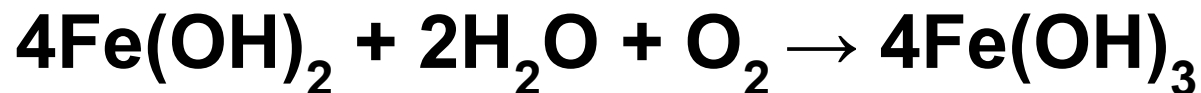
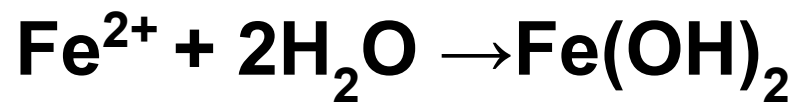
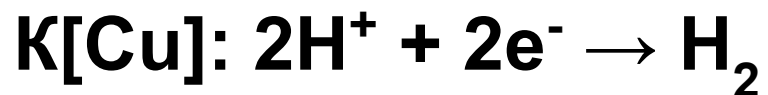
- 1) контакта двух разных металлов;
- 2) контакта металла с продуктом коррозии;
- 3) разной концентрации окислителя на поверхности металла;
- 4) изменения электродного потенциала металла под действием механических напряжений.

Как особый случай рассматривается коррозия под действием блуждающих токов.

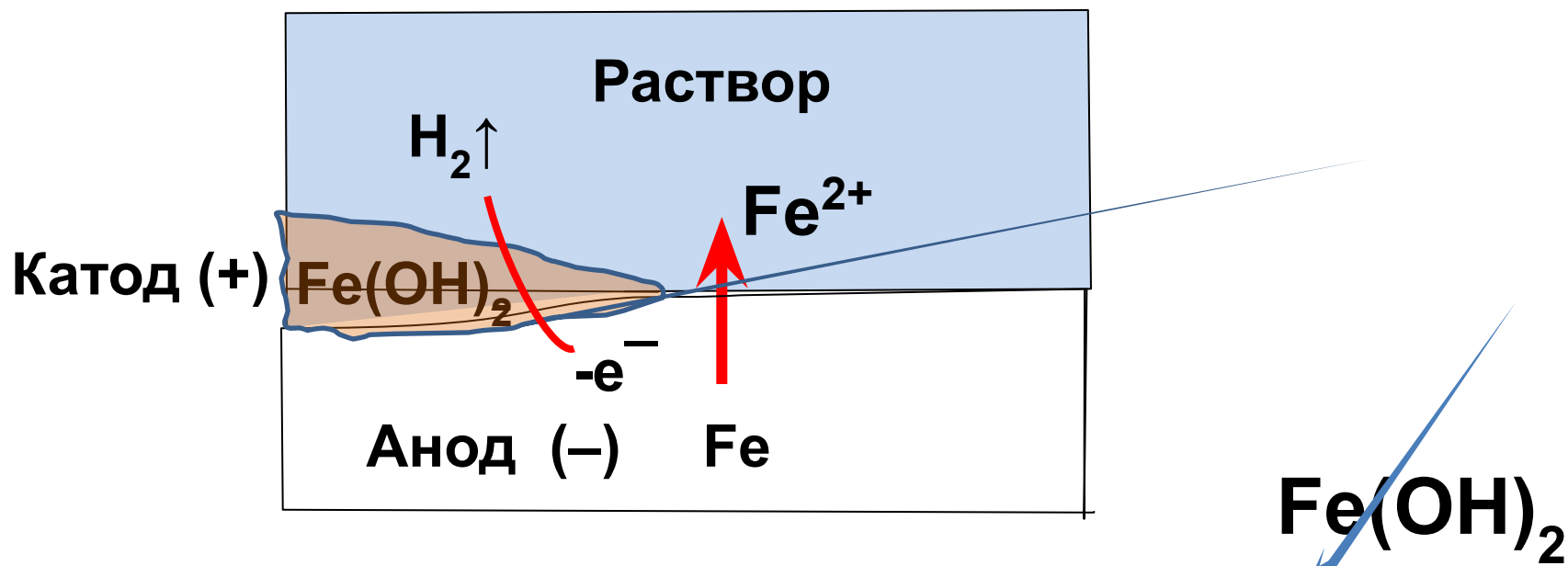
1. КОНТАКТ ДВУХ МЕТАЛЛОВ.



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

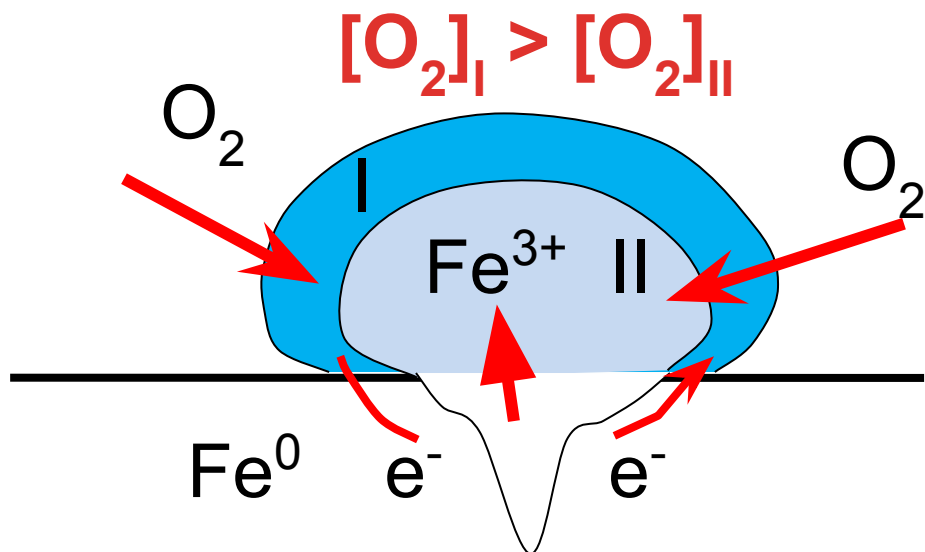


2. КОНТАКТ С ПРОДУКТОМ КОРРОЗИИ.

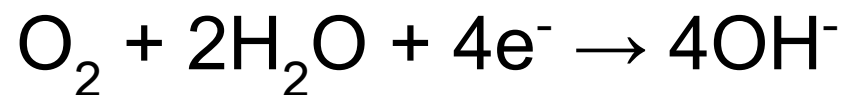


3) РАЗНАЯ КОНЦ-ЦИЯ ОК-ЛЯ НА ПОВ-СТИ МЕТАЛЛА

$$\phi (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 + 0,03\lg[\text{O}_2] - 0,059\text{pH}$$



на катоде (+)К:



на аноде (-)А:

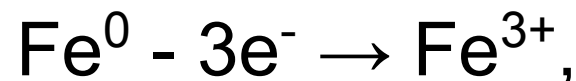
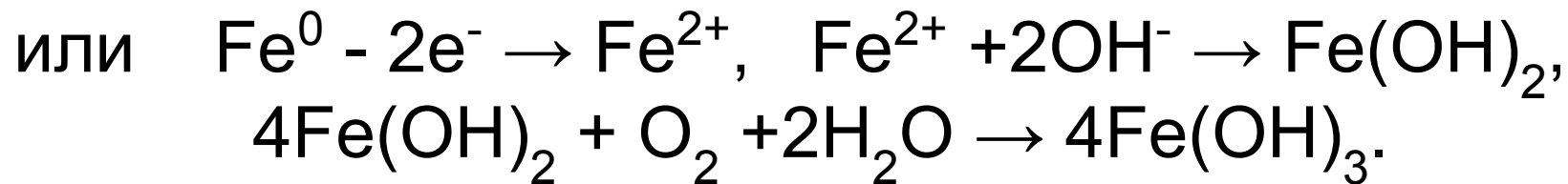


Схема аэрационной коррозии. $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3,$



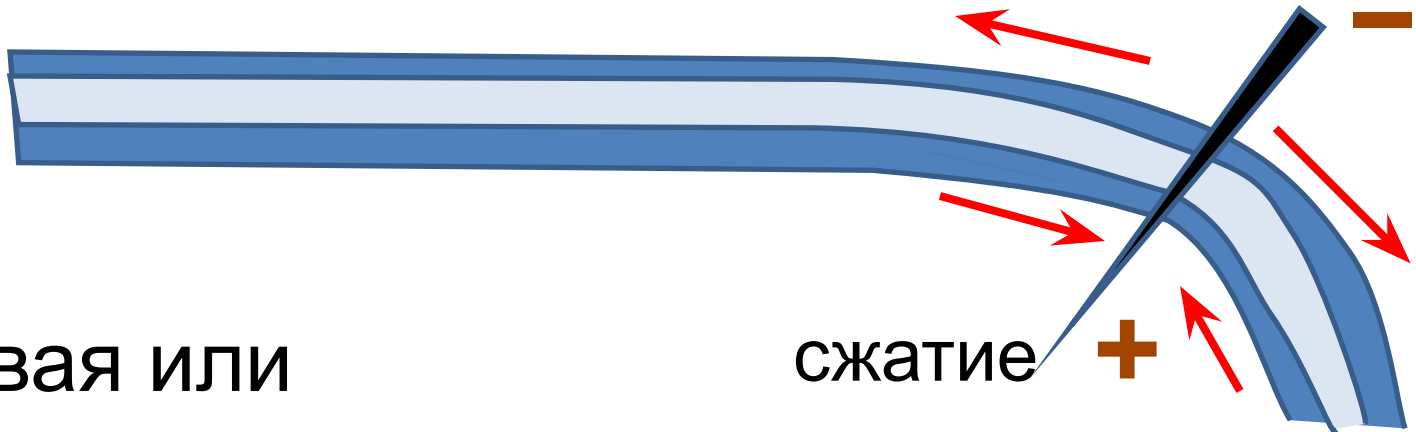
4. КОРРОЗИЯ ПОД МЕХ. НАПРЯЖЕНИЕМ.

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

4. Коррозия под механ. напряжением

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

растяжение

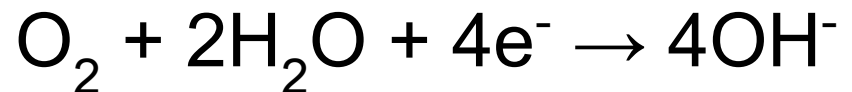


ножевая или
транскристаллитная
коррозия

сжатие +
на аноде (-) А:



на катоде (+) К:



ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ



Катодное покрытие - это покрытие более активного металла менее активным. Пример: железо, покрытое оловом (луженое железо). Тип покрытия легко определяется при нарушении его целостности. При наличии тонкой плёнки влаги образуется гальваническая пара, в к-рой анодом явл-ся более активный металл - железо, а катодом - менее активный металл (олово – покрытие). Более активный металл - железо - будет окисляться, корродировать, а на менее активном металле - олове - будут протекать восстановительные процессы.

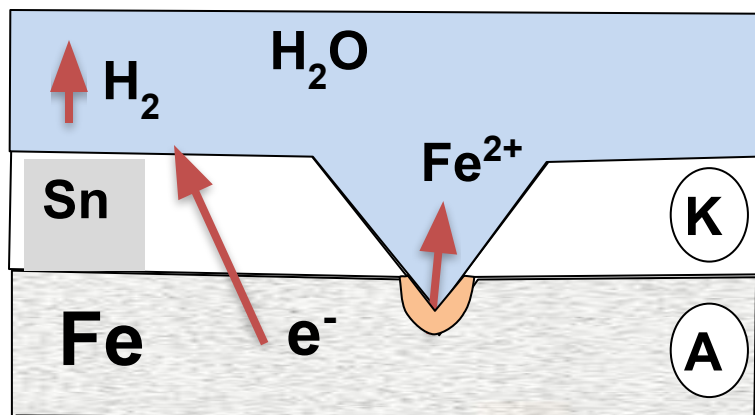
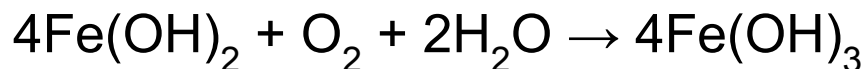
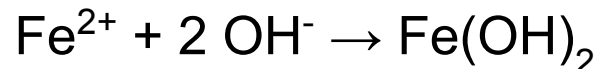
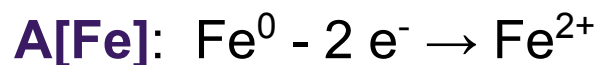
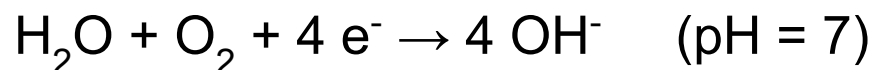
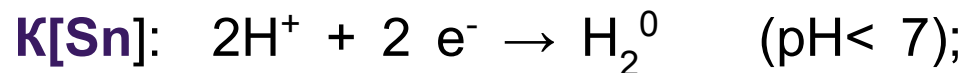


Схема коррозии.

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



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 менее активного металла более активным, например, железо - цинком (оцинкованное железо) .

При нарушении целостности покрытия в образовавшемся гальваническом элементе металл покрытия (цинк) становится анодом и разрушается:

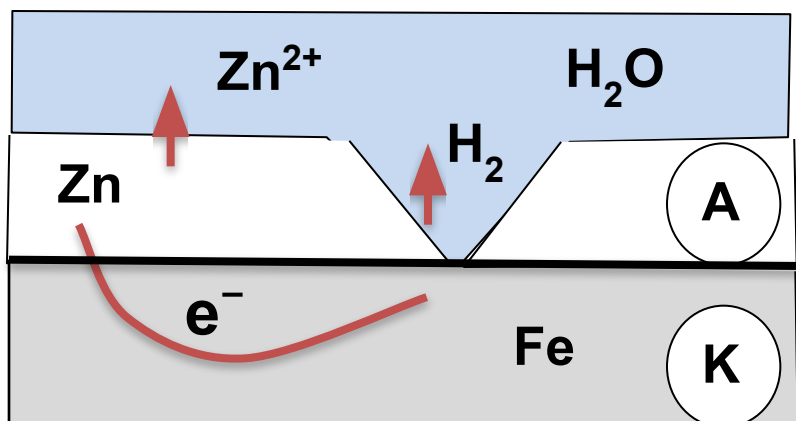
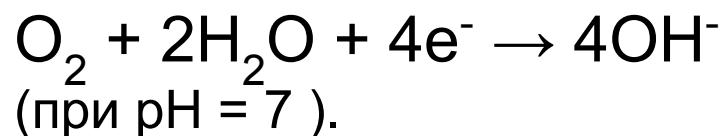
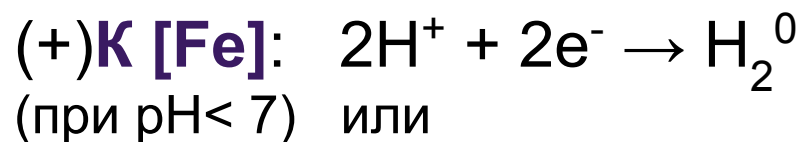
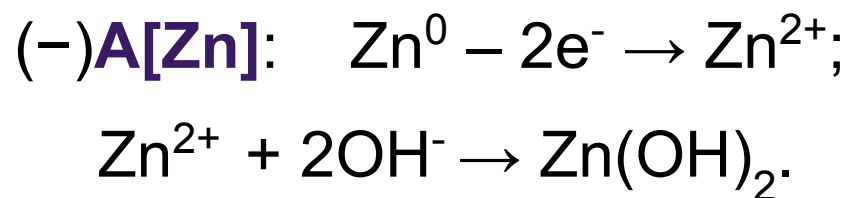


Схема коррозии.



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

Протекторная защита состоит в том, что к защищаемой конструкции присоединяется более активный металл (протектор). На рис.13 представлена схема протекторной защиты трубопровода, находящегося во влажном грунте. К трубопроводу присоединен цинк, образуется гальванический элемент, в котором 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.

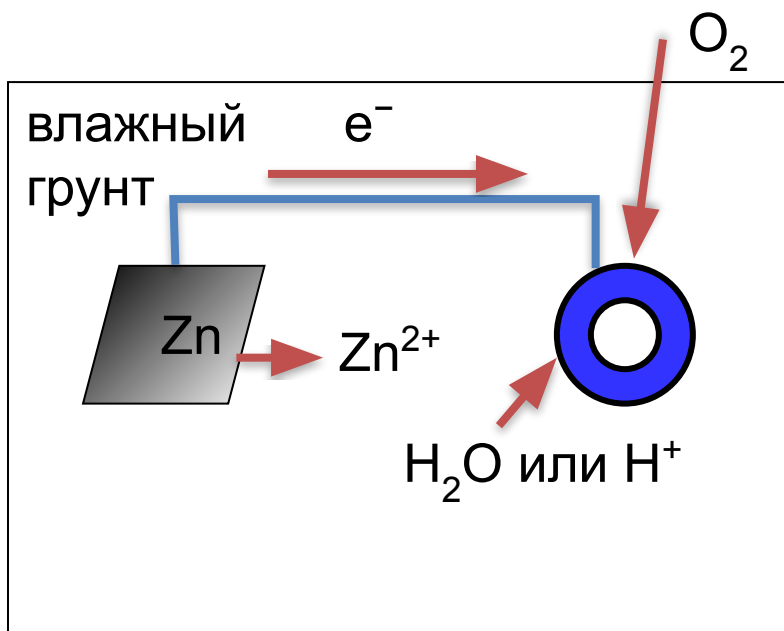
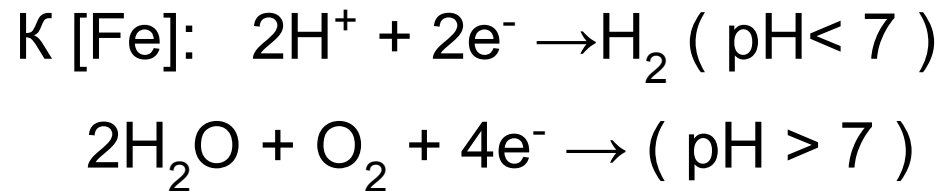
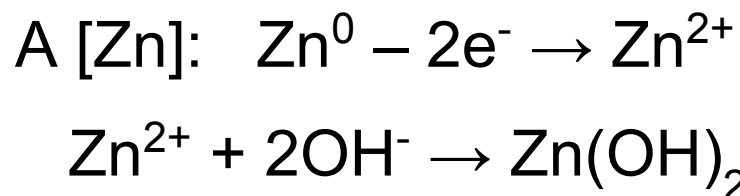


Рис.13.



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, т.е. в качестве катода, а к положительному, аноду - железный лом (или старый рельс), который разрушается, сохраняя тем самым трубопровод .

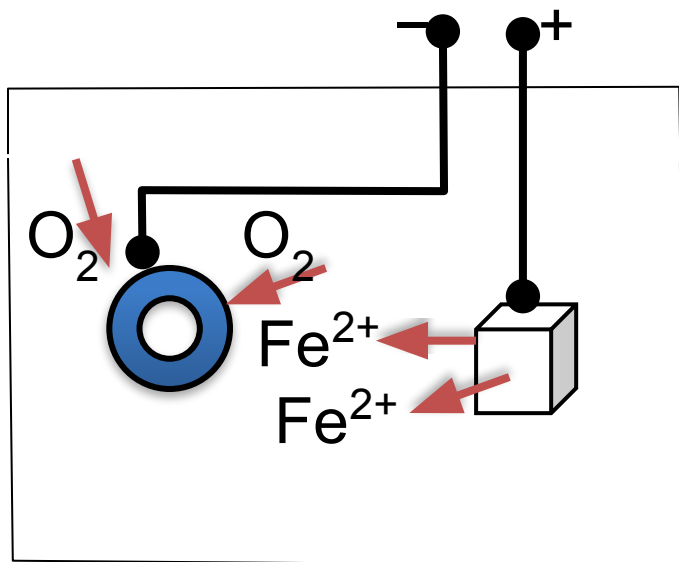
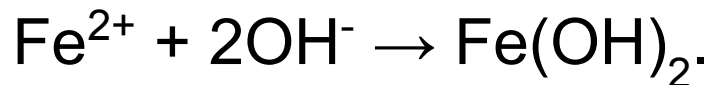
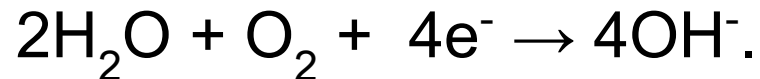


Рис.14.

Анод (старый рельс):



Катод (трубопровод):



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

КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Коррозионные процессы чрезвычайно многообразны и их классификация проводится по разным признакам.

- ***По механизму процесса:***

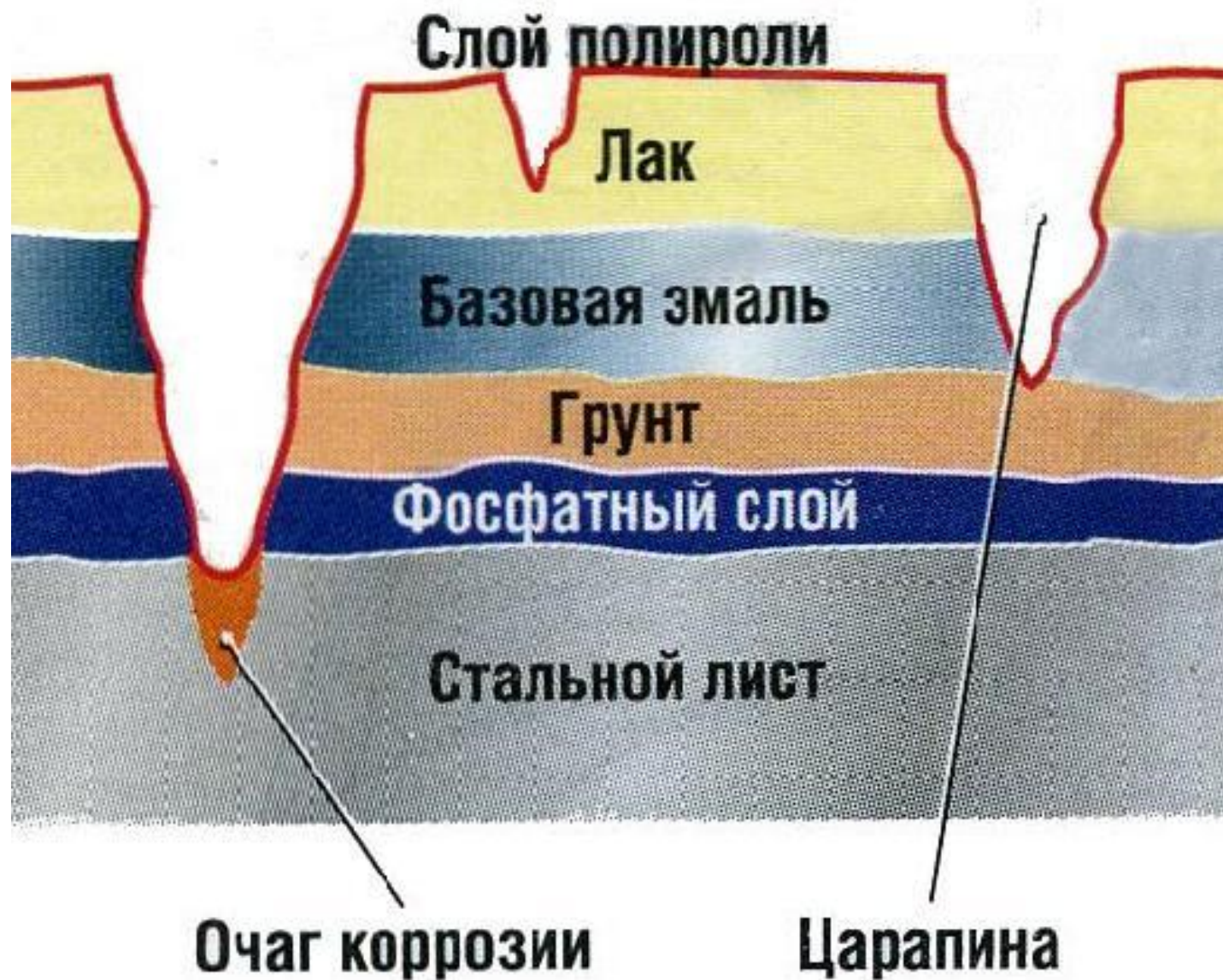
ХИМИЧЕСКАЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ (рис.1).

- ***По условиям протекания*** (рис.1):

- газовая; - в жидкостях-неэлектролитах;
- в водных р-рах электролитов (солевая, кислотная, щелочная и т.п.); - атмосферная; - аэрационная;
- подземная; - под действием блуждающих токов;
- под механическим напряжением.

- ***По характеру коррозионных поражений*** (рис.2):

- 1) равномерная;
- 2) неравномерная;
- 3) структурно-избирательная;
- 4) пятнами;
- 5) язвами;
- 6) питтинг или точками;
- 7) межкристаллитная;
- 8) транскристаллитная или ножевая;
- 9) подповерхностная.



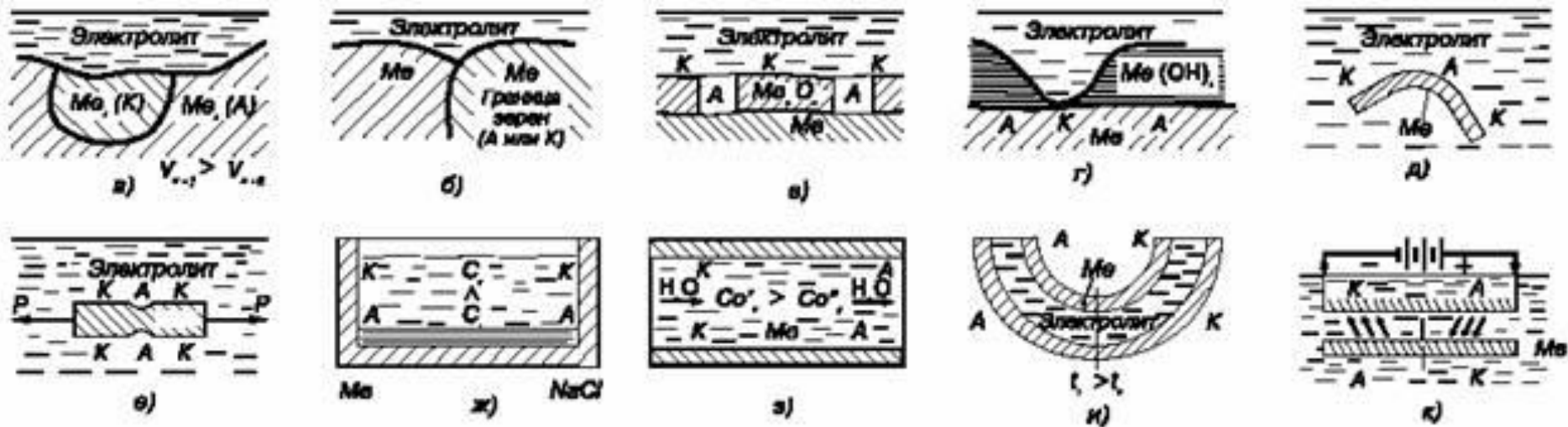


Рис. 4. Типы коррозионных гальванических элементов



Р1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb, H_2 , Cu, Hg, Ag, Au

ослабление восстановительных свойств активности

