

2. Коррозия и защита металлов

Коррозия - разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металл окисляется и переходит в продукты, состав которых зависит от условий коррозии. Коррозия — это самопроизвольный процесс ($\Delta G < 0$). Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металла выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве. Коррозия приводит к разрушению трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов. Потери от коррозии составляют миллиарды рублей ежегодно, поэтому борьба с коррозией необходима.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему *от характера внешней среды*, с которой взаимодействует металл, различают:

- 1) *химическую коррозию* – характерна для сред, не проводящих электрический ток. Происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей средой. По условиям протекания процесса выделяют: а) *газовую коррозию* - в газах и парах без конденсации влаги, она проходит на поверхности металла обычно при высоких температурах (например, окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах); б) *коррозию в неэлектролитах*, в частности в агрессивных органических жидкостях, таких, например, как сернистая нефть;
- 2) *электрохимическую коррозию* – такая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. Процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Электрохимическая коррозия может протекать: а) *в электролитах* - в водных растворах солей, кислот, щелочей или в морской воде; б) *в атмосфере* любого влажного газа; в) *в почве*.

Особый вид электрохимической коррозии - коррозия за счет внешнего электрического тока (например, коррозия трубопровода с токопроводящими жидкостями).

По характеру разрушения поверхности металла коррозия бывает:

- 1) равномерная (общая) коррозия;
- 2) местная коррозия (более опасна), проникает на большую глубину.

Особые виды коррозии:

- межкристаллическая* (коррозия по границам зерен);
- избирательная* (растворение одного компонента сплава);
- коррозионное растрескивание* (коррозия при одновременном воздействии химических реагентов и высоких механических напряжений).

Эти виды коррозии особенно опасны.

Скорость коррозии выражают чаще массовым и глубинным показателями. *Массовый* показатель – потеря массы (г, кг) за единицу времени (с, ч, сут, год), отнесенная к единице площади (m^2) испытуемого образца. *Глубинный* показатель – уменьшение толщины металла в единицу времени. Скорость

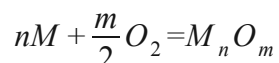
электрохимической коррозии выражают также величиной тока, приходящегося на единицу площади металла.

Химическая коррозия

Рассмотрим термодинамические процессы, происходящие при химической коррозии. Происходит самопроизвольное разрушение металла в среде окислительных газов (O_2 , Hal_2 , т.е. галогенов, таких, как хлор, фтор и т.п.) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах (окислительно – восстановительный процесс, переход электронов металла на окислитель).

а) рассмотрим процессы в газах:

Окисление металла кислородом:



Процесс протекает самопроизвольно, если $\Delta G < 0$. Для простых веществ энергия Гиббса образования равна нулю ($G_f = 0$). Значит, для данной реакции энергия Гиббса окисления металлов равна энергии Гиббса образования оксидов.

$\Delta G = \Delta G_{f, MnO_m}$ (изменение энергии Гиббса равно энергии Гиббса образования оксида металла).

Запишем выражение для энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_{MnO_m}}{a_{O_2}^{m/2}}$$
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln p_{O_2}^{-m/2} = \Delta G^0 - \frac{RT \cdot m}{2} \cdot \ln p_{O_2}$$

a_{O_2} ; a_{MnO_m} - активности оксида металла и кислорода, моль/л;

p_{O_2} - относительное парциальное давление O_2 , кПа;

ΔG^0 - стандартная энергия Гиббса реакции, кДж (справочные данные);

ΔG - энергия Гиббса реакции;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 дж/моль·К;

T — температура, К.

Для большинства металлов $G_{MnO_m}^0 < 0$, значит протекание реакции принципиально возможно при атмосферном давлении кислорода. Для большинства металлов условие $\Delta G > 0$, когда коррозия невозможна, проявляется только при очень низких давлениях кислорода, которые на практике не реализуются. Но энергия Гиббса реакции меняется при изменении температуры, значит, меняется и p_{O_2} , при котором $\Delta G > 0$. Таким образом, большинство металлов подвергаются химической коррозии в атмосфере кислорода. Но, исходя из таких расчетов нельзя предсказать скорость протекания процесса коррозии, а только установить принципиальную возможность протекания реакции. Все данные о скорости коррозии позволяют получить кинетические расчеты.

Кинетика химической коррозии. На поверхности металла в процессе коррозии образуется пленка оксида металла (MnO_m) и для продолжения коррозии необходимо, чтобы осуществлялась одновременная диффузия металла и кислорода через эту пленку и при их взаимодействии образовывался оксид. Скорость окисления определяется целостностью

пленки и защитными свойствами поверхности пленки, зависит, например, от наличия трещин и других причин. Пленки продуктов коррозии обычно хрупки и малопластичны. Рассмотрим несколько случаев.

1. Если $V_{ок}/V_{Me} < 1$ ($V_{ок}$ - объем оксида, V_{Me} - объем металла, из которого образуется оксид), то пленка не может быть сплошной и защитить металл от коррозии. Скорость роста пленки во времени у таких металлов остается постоянной. При повышении температуры скорость реакции окисления таких металлов начинает резко возрастать вследствие плохого отвода теплоты (пленка рыхлая, т.е. металл разогревается и скорость коррозии увеличивается (такие явления наблюдаются для щелочных, щелочно-земельных металлов, а при высоких температурах для W, V, Mo, образующих летучие оксиды)
2. Если $V_{ок}/V_{Me} > 1$, то получаются сплошные пленки, процесс коррозии будет тормозиться диффузией реагентов через пленку, и по мере утолщения пленки дальнейший рост ее будет все время замедляться (характерна параболическая зависимость для кинетики окисления). Такие процессы характерны для металлов Fe, Co, Ni, Mn, Ti.
3. Для ряда металлов (Al, Zn, Cr) установлена логарифмическая зависимость роста пленки от времени, у таких металлов пленки обладают высокими защитными свойствами.

Различают:

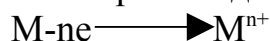
1. Тонкие пленки (до 40нм);
2. Средние (40-50нм);
3. Толстые (больше 50нм)

Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная достаточно тонкая прочная и эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом и одинаковый с ним коэффициент линейного расширения, и возникающая на его гладкой поверхности. Важны механические свойства пленки - прочность, упругость, а не только защитные.

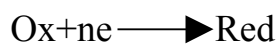
Рассмотренные процессы относятся к взаимодействию металла с кислородом. Кроме кислорода на металл могут воздействовать такие вещества, как F_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2S . Действие таких веществ тоже необходимо учитывать. Например, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома устойчивы в атмосфере, содержащей в качестве основного агрессивного агента кислород, но становятся совершенно неустойчивыми, если в атмосфере присутствует хлор. Никель неустойчив в атмосфере диоксида серы, а медь- устойчива. Устойчивость зависит от состава пленки и её физико-химических свойств, которые изменяются в зависимости от состава внешней среды.

Электрохимическая коррозия

Механизм электрохимической коррозии. В средах, имеющих ионную проводимость, коррозия протекает через анодное окисление металла:

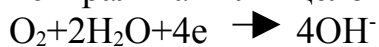


и катодное восстановление окислителя(Ох):

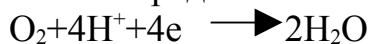


Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода, хлора, ионы H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- и др.

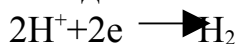
Чаще при коррозии наблюдается ионизация (восстановление) кислорода: нейтральная или щелочная среда:



кислая среда:



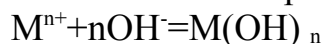
и выделение водорода (H_2):



Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода (коррозия с кислородной деполяризацией). Коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с выделением водорода (коррозия с водородной деполяризацией)

Кроме анодных и катодных реакций при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле и ионов в электролите (раствор соли, кислоты, основания, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы).

Кроме электрохимической реакции при коррозии протекают и вторичные химические реакции. Например, взаимодействие ионов металла с гидроксид-ионами, концентрация которых повышается в результате катодных реакций:



Таким образом, процессы электрохимической коррозии аналогичны процессам протекающим в гальваническом элементе (основное отличие – отсутствие внешней цепи при электрохимической коррозии). Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри металла. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а в виде теплоты. На одних участках поверхности металла протекают быстрее катодные процессы (катодный участок), на других – быстрее протекает растворение металла (анодный участок). Это связано с неоднородностью сплавов, наличием примесей в металле и т.п. Катодные и анодные участки чередуются и имеют очень малые размеры. Таким образом, образуются микрокатоды и микроаноды. При наличии энергетической неоднородности поверхности металла коррозионный процесс заключается в работе большого числа коррозионных микроэлементов. Коррозионный элемент, в отличие от гальванического является короткозамкнутым элементом. Такое разрушение металла – не единственный путь электрохимической коррозии. Если энергетическая неоднородность металлов невелика, то отсутствуют участки, катализирующие катодные реакции. Тогда как катодные и анодные процессы идут по всей поверхности металлов. Коррозионный процесс в отсутствие участков, катализирующих катодные реакции протекает медленнее, чем при наличии катодных катализаторов. Пример. Цинк высокой степени очистки растворяется медленнее в растворе серной кислоты, чем технический цинк, содержащий примеси, которые катализируют реакцию выделения водорода.

Термодинамика электрохимической коррозии. Коррозия протекает самопроизвольно, если $\Delta G < 0$. Так как ΔG непосредственно связана с ЭДС элемента ($E_{эл} = -\Delta G/n \cdot F$), то по знаку ЭДС можно установить возможность протекания коррозии. Если $E_{эл} > 0$, то $\Delta G < 0$, значит, коррозия возможна. Но $E_{эл} = E_{ox} - E_{red}$, значит, коррозия возможна, если $E_{ox} > E_{Me^{n+}/Me}$ (потенциал окислителя положительнее потенциала металла (Me-восстановитель)).

Потенциал кислородного электрода при 298К описывается уравнением (окислитель O_2) $E_{O_2/OH^-} = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg p_{O_2} - 0,059 \text{pH}$. Потенциал водородного электрода описывается уравнением: $E_{H^+/H_2} = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg p_{H_2}$, т.е потенциал металла должен быть отрицательнее этих двух потенциалов, тогда коррозия идет, как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. К таким металлам относятся щелочные и щелочно-земельные металлы, алюминий, цинк и др. Другой пример, потенциал золота во всей области pH положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением кислорода и выделением водорода корродировать не может.

Скорость электрохимической коррозии. Разность потенциалов металла и окислителя определяют возможность коррозии. Более важная характеристика — это скорость коррозии, то есть потери металла в единицу времени. Скорость коррозии можно выразить по закону Фарадея через ток или плотность тока. Скорость коррозии зависит от скорости самой медленной стадии процесса (лимитирующей или контролирующей). Такими являются либо стадии анодного окисления металла (анодный контроль), или реакции катодного восстановления окислителя (катодный контроль), или те и другие одновременно (смешанный контроль). Зависимость скорости коррозии (i_k) от скорости анодной или катодной реакции представляют в виде коррозионных диаграмм.

Чаще скорость коррозии лимитируется катодной реакцией, но иногда анодной. Коррозия, контролируемая анодными реакциями, наблюдается на металлах, способных пассивироваться (Cr, Al, Ti, Zr, Ni, Ta). *Пассивность* — состояние повышенной коррозионной устойчивости металла, вызванное торможением анодного процесса. Согласно термодинамическим расчетам, пассивный металл может подвергаться коррозии, но практически не корродирует, т.к анодное растворение его протекает крайне медленно. Пассивность обуславливается образованием на поверхности металла оксидных или защитных слоев (например, оксида хрома (III) на хrome). При рассмотрении кинетики коррозионных процессов в растворах электролитов до сих пор принималось, что процесс в основном протекает по электрохимическому механизму, т.к скорость коррозии по химическому механизму (т.е прямому воздействию окислителя с металлом) мала. Но некоторые металлы в растворах некоторых кислот (например, Fe и Cr в HCl) могут корродировать с высокими скоростями по химическому механизму.

Защита металлов от коррозии

Коррозию металла можно затормозить: 1) изменением потенциала металла; 2) пассивацией металла; 3) снижением концентрации окислителя; 4)

изолирующей поверхности металла от окислителя; 5) изменением состава металла.

При разработке методов защиты от коррозии используют различные способы снижения скорости коррозии.

Все методы защиты условно делятся на группы:

- а) легирование металлов;
- б) защитные покрытия (металлические и неметаллические);
- в) электрохимическая защита;
- г) изменение свойств коррозионной среды;
- д) рациональное конструирование изделий.

Остановимся коротко на основных методах. *Легирование металлов* - в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла (например, хром, никель и т. д.). широко применяют легирование для защиты от газовой коррозии. При этом обеспечиваются жаростойкие и жаропрочные свойства сплавов. Жаростойкость – стойкость по отношению к газовой коррозии при высоких температурах. Жаропрочность – свойство конструкционного материала сохранять высокую механическую прочность при значительном повышении температуры. Легирование применяют и с целью снижения скорости электрохимической коррозии, особенно коррозии с выделением водорода. *Защитные покрытия* – искусственно создают на поверхности металла, слои бывают также декоративными. Различают металлические и неметаллические покрытия. Металлические – чистые металлы (цинк, кадмий, медь, хром, серебро и т.д.) или сплавы (латунь, бронза и т.д.). Покрытия бывают катодные и анодные. Катодные – металл покрытия имеет более положительный потенциал в данной среде, чем потенциал основного металла (на стали - это медь, серебро, никель). При повреждении поверхности возникает коррозионный элемент, и основной металл в паре служит анодом и растворяется, а металл покрытия – катодом (на нем выделяется водород или поглощается кислород). Катодная защита действует, если повреждения поверхности и поры отсутствуют. Анодные покрытия – покрытие имеет более отрицательный потенциал, чем основной металл (цинк на стали). Основной металл – катод, он не корродирует. Для получения покрытий используют способы: электрохимический (гальванопокрытие), погружение в расплавленный металл, металлизация, термодиффузионный, химический. Неметаллические покрытия – органические (лакокрасочные покрытия, смолы, пластмассы, резина, полимерные пленки) и неорганические (эмали, оксиды металлов). *Электрохимическая защита* - осуществляется присоединение к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала (протектор), а также катодной или анодной поляризацией за счет приложенного извне тока. *Изменение свойств коррозионной среды* - уменьшение концентрации компонентов, опасных в коррозионном отношении (например, кислорода) или введение ингибиторов (веществ, уменьшающих скорость коррозии - уротропин, диэтиламин и т.д.)

Выбор метода защиты от коррозии определяется природой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономической целесообразностью.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируется коррозия по механизму протекания коррозионного процесса?
2. Какие процессы протекают при электрохимической коррозии?
3. Что такое газовая коррозия?
4. Какими показателями выражают скорость коррозии?
5. Как можно затормозить коррозию металла?
6. Что такое легирование металлов?
7. Что такое катодное покрытие? Анодное покрытие?
8. Какие металлы могут образовать катодное покрытие на железе?
9. Какие металлы образуют анодное покрытие на стали?
10. Железо покрыто слоем металла. При нарушении его целостности, в каком случае окисляется железо, если металл это:
а) Al б) Cu в) Ni г) Cr д) Ag?