

Работа № 15

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения металлов в результате их взаимодействия с окислителями из окружающей среды. Выплавка металлов из руд требует затраты энергии. При коррозии происходит самопроизвольное высвобождение из металлов накопленной свободной энергии Гиббса. Это делает металлы химически активными веществами:



Коррозия металлов есть необратимый процесс и приводит к большим прямым и косвенным потерям.

Следует отметить, что коррозии не подвержены такие металлы, как золото, серебро, платина, ртуть, так как эти металлы в природе находятся в свободном состоянии и не требуют энергетических затрат на их получение.

По *механизму* различают два типа коррозионных процессов: химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия

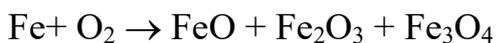
Основным признаком этой коррозии является отсутствие в коррозионной среде конденсационной влаги. Поэтому этот тип коррозии нередко называют *коррозией сухими газами* или *термической коррозией*. При химической коррозии протекает *химическая окислительно-восстановительная реакция* между металлом и окислителем (*коррозионным агентом*) из внешней среды. При этой реакции поверхность металла окисляется, а коррозионный агент – восстанавливается.

Химической коррозии подвержены детали и узлы машин, работающих при высокой температуре – поршневые двигатели, камеры внутреннего сгорания топлива, химические реакторы и т.д.

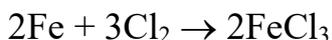
При химической коррозии металлов происходит изменение состава поверхности металла. Рассмотрим это на примерах коррозии металла газами.

Химическая коррозия стали в среде воздуха или кислорода

В большинстве случаев активным коррозионным агентом является кислород:



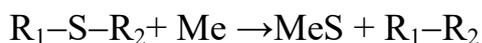
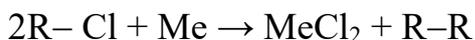
Химическая коррозия под действием сухого хлора



Химическую коррозию можно наблюдать при контакте металла с неводными средами, например, при контакте нефти или ее продуктов с поверхностью стальных цистерн. В составе нефти находятся органические соединения,

особенно опасны соединения, содержащие хлорид-ионы и серу, они образуют легко растворимые хлориды и сульфиды металлов.

Химическая коррозия стали в неводных средах:



Разрыв ковалентных связей, способствующий переходу хлорида и сульфида в ионное состояние, совершается легче при повышенных температурах.

Электрохимическая коррозия

При наличии в коррозионной среде конденсационной влаги коррозия идет по электрохимическому механизму. Этот вид коррозии самый распространенный.

Причиной протекания электрохимической коррозии является неоднородность металла из-за наличия в нем различных примесей. В результате на поверхности возникают участки, имеющие разный потенциал и образующие микрогальванические элементы. Роль анода в таком элементе выполняет металл, который окисляется, а роль катода – присутствующие в металле примеси других металлов или их соединений, а также загрязнения.

На *аноде* осуществляется окисление металла по реакции $Me - ne^- \rightarrow Me^{n+}$, образующиеся электроны по металлу переходят на катодный участок, где связываются окислителем из окружающей среды. В качестве окислителя выступает *кислород воздуха* в присутствии влаги либо *ионы водорода* (H^+).

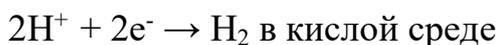
На *катоде* могут протекать следующие процессы:

1) Если окислителем является кислород:



Такая коррозия называется коррозией с *кислородной деполяризацией*.

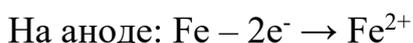
2) Если в среде отсутствует кислород, то в качестве окислителя выступают ионы водорода (H^+) в кислой, нейтральной или щелочной средах:



Атмосферная коррозия углеродистой стали

Рассмотрим коррозию углеродистой стали с кислородной и водородной деполяризацией.

В углеродистой стали присутствует в качестве примеси карбид железа (Fe_3C). Возникают микроконтакты Fe (анод) - Fe_3C (катод).

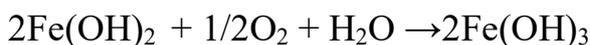


На катоде: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (в присутствии кислорода воздуха в нейтральной среде)

Суммарное уравнение коррозии имеет вид:

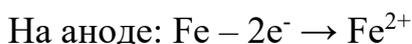


Это уравнение первичного процесса. Образующийся гидроксид железа (II) на воздухе окисляется до $Fe(OH)_3$ – вторичный процесс, в результате которого образуется бурая ржавчина.

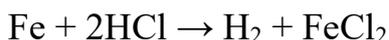


ржавчина

Коррозионный процесс углеродистой стали в кислой среде в отсутствие кислорода выглядит так:



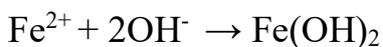
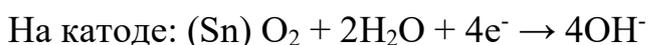
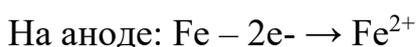
Суммарное уравнение коррозии:



Атмосферная коррозия на границе контакта двух разных металлов.

Рассмотрим коррозию железа в контакте с оловом.

При контакте двух металлов в среде электролита возникает макрогальванический элемент, в котором роль анода будет играть металл более активный, с меньшим значением потенциала, т.е. железо ($\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ В), а катодом будет олово, имеющее больший потенциал ($\varphi_{Sn^{2+}/Sn} = -0,136$ В). Электродные процессы в этом случае описываются уравнениями:



Коррозия при неравномерной аэрации

Схема коррозии стали при неравномерном поступлении окислителя к поверхности металла показана на рис.

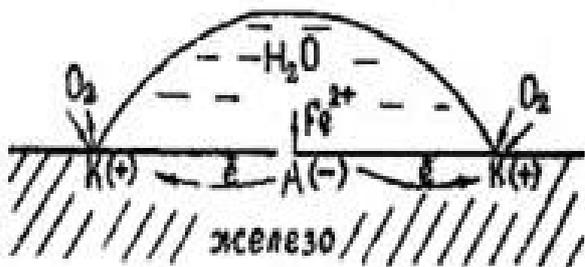
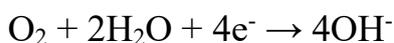
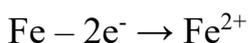


Рис. Коррозия при неравномерной аэрации

При попадании капли воды на поверхность металла на ней образуются катодные и анодные участки ввиду неодинакового поступления окислителя, в данном случае кислорода. В точках «К» кислород поступает в максимально возможном количестве и здесь будет идти катодный процесс:



На участок «А» поверхности металла количество кислорода ограничено из-за высоты слоя капли. Поэтому потенциал этого участка меньший (относительно катодного) и будет представлять анодную зону, на которой идет процесс окисления металла:



Термодинамика коррозии

Возможность коррозии конкретного металла данным окислителем возможна при положительном значении ЭДС:

$$E = \varphi_{\text{окис-ля}} - \varphi_{\text{восст-ля}} > 0$$

Для определения возможности протекания коррозии необходимо знать потенциалы катодных процессов в различных средах. Данные приведены в таблице.

Таблица. Значения потенциалов окислителей при кислородной и водородной деполяризации в различных средах

	Катодная реакция	pH	φ, В
Водородная деполяризация	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0	0
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	7	-0,413
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	14	-0,826
Кислородная деполяризация	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0	1,23
	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$	7	0,82
	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$	14	0,40

Чтобы определить, возможна ли коррозия в данных условиях из потенциала окислителя вычитаем потенциал металла. Если ЭДС > 0, коррозия идет.

Например, свинец ($\varphi^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126$ В) будет подвергаться коррозии под действием кислорода (в кислой, нейтральной и щелочной средах), под действием кислот в отсутствие кислорода и будет устойчив к коррозии во воде и растворе щелочи.