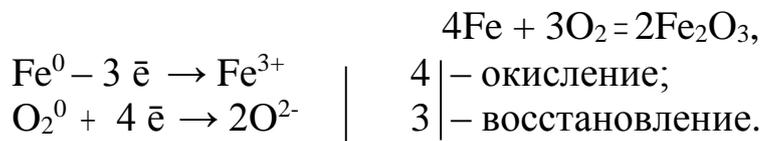


Лекция 5

Коррозия металлов

Коррозией называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие физико-химического взаимодействия их с окружающей средой. По механизму протекания процесса различают коррозию *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия протекает в неэлектропроводных средах (сухая атмосфера воздуха, растворы неэлектролитов). Химическая коррозия представляет собой непосредственное взаимодействие металла с окислителем, т.е. процессы окисления и восстановления протекают одновременно и на одном и том же участке поверхности:

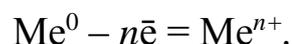


Электрохимическая коррозия протекает в электропроводных средах: растворах электролитов, влажной атмосфере воздуха (относительная влажность воздуха больше 65%).

Наличие электропроводной среды делает возможной работу большого числа **небольших по размеру гальванических элементов** (микрогольванопар). Причиной образования на поверхности металла гальванических элементов является то, что большинство технически важных металлов имеют в своем составе примеси или специально вводимые добавки. Поэтому отдельные участки поверхности металла имеют более положительное, другие – более отрицательное значение электродного потенциала (электрохимическая неоднородность поверхности).

Основной причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла или сплава в той или иной коррозионной среде. Критерием термодинамической вероятности коррозии является уменьшение изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$). Так как $\Delta G = -nFE$ процесс коррозии протекает самопроизвольно, если $E > 0$, т.е. $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$ (термодинамические понятия рассмотрим позже).

Анодные процессы для всех металлов можно представить в общем виде:



Анодный потенциал $\varphi_{\text{а}}$ соответствует потенциалу окисления металла, т.е. процессу его коррозии.

Катодный потенциал φ_k соответствует потенциалу восстановления окислителя коррозионной среды.

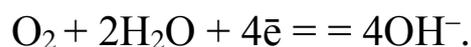
Приближенная оценка степени термодинамической нестабильности различных металлов в наиболее распространенных коррозионных средах может быть сделана по величине стандартных электродных потенциалов, что примерно соответствует потенциалу окисления металла в анодном процессе.

Наиболее распространенными коррозионными средами являются водные растворы электролитов, содержащие в качестве окислителя (*деполяризатора*) растворенный кислород или ионы водорода, т.е. чаще всего коррозионный процесс протекает *с кислородной или водородной деполяризацией*.

Катодный процесс – кислая среда – водородная деполяризация:



Катодный процесс – нейтральная среда – кислородная деполяризация:



Методы защиты от коррозии. В технике для защиты металлов от коррозии используются различные методы: легирование; нанесение различных покрытий; электрохимическая защита; изменение свойств среды.

В зависимости от условий эксплуатации изделий может быть выбран тот или иной метод защиты от коррозии. В наиболее агрессивных средах (в морской воде, в почве и т.д.) применяют комбинированные методы защиты.

Легирование металлов – это создание поверхностного экранирующего слоя, т.е. введение элементов, предотвращающих коррозию.

Неметаллические защитные покрытия – это лаки, краски, смазки, керамика, резина и т.п.

Материалами для **металлических защитных покрытий** могут быть как чистые металлы (Zn, Cd, Al, Ni, Cr, Cu, Ag и др.), так и их сплавы (бронза, латунь). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии различают **катодные и анодные покрытия**. Металлы анодного покрытия имеют меньшее (более отрицательное) значение потенциала, по сравнению с потенциалом защищаемого металла; последний является в этом случае катодом и не корродирует. **Примером** является оцинкованное железо.

Катодными являются **металлические покрытия**, имеющие в данной среде большее значение потенциала, чем потенциал основного металла. **Например**, Sn, Cu, Ni, Ag на стали являются катодными покрытиями.

При повреждении или наличии в покрытии пор возникают коррозионные элементы, в которых основной материал служит анодом и растворяется, а материал покрытия – катодом, на котором происходит восстановление коррозионной среды, сопровождающееся выделением водорода или поглощением кислорода. Таким образом, катодные покрытия могут защищать металл в отсутствие пор или повреждений.

К электрохимическим методам защиты относятся **протекторная, катодная и анодная защита**. **Протектор** – это кусок металла, имеющего более отрицательное значение стандартного электродного потенциала, по сравнению с металлом защищаемого изделия, соединенный с защищаемым изделием. При воздействии агрессивной (коррозионной) среды в первую очередь разрушается протектор.

Для подавления процесса коррозии при катодной или анодной защите изделие подключают к источнику внешнего тока так, чтобы оно стало катодом (процесс коррозии подавляется).

Для изменения свойств **агрессивной среды** ее **обрабатывают**. Для этого используют удаление окислителей из среды (деаэрация) или введение **ингибиторов**.

Рассмотрим **примеры описания коррозионных процессов** с водородной и кислородной деполяризацией (примеры решения задач).

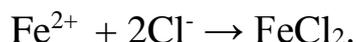
Пример 1. Опишите процесс коррозии железной пластинки с включениями меди, опущенной в раствор соляной кислоты. Приведите схему образующегося при этом коррозионного гальванического элемента.

Решение. Исходя из положений металлов в ряду напряжений или сравнивая величины стандартных электродных потенциалов $\varphi^0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ В}$; $\varphi^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,337 \text{ В}$, определяем, что железо является более активным металлом и в образующейся гальванической паре железо будет анодом, медь является катодом. Железный анод растворяется, железо окисляется, а на медном катоде выделяется водород.

Схема работающего при коррозии **гальванического элемента**:



Образование *продукта коррозии*:



Пример 2. Опишите коррозионное поведение луженого и оцинкованного железа во влажной атмосфере воздуха. Какое железо (луженое или оцинкованное) более надежно защищено от коррозии?

Решение. Железо, олово и цинк имеют следующие значения стандартных электродных потенциалов: $-0,44$ В; $-0,14$ В и $-0,76$ В соответственно. По сравнению с железом олово является менее активным металлом и будет служить катодным покрытием, т.е. надежно защищать металл в случае отсутствия пор или повреждений.

При повреждении покрытия железо, являясь анодом, будет окисляться, а на поверхности катода (олова) будет протекать процесс восстановления (*кислородная деполяризация*).

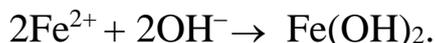
Схема работающего при коррозии *гальванического элемента*:



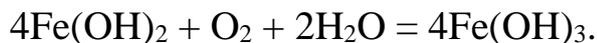
Анодный процесс: $2\text{Fe}^0 - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ (окисление).

Катодный процесс: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ (восстановление).

Образование *продукта коррозии*:



Продукт коррозии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Цинк является металлом анодного покрытия, т.к. имеет меньшее (более отрицательное) значение электродного потенциала, чем значение потенциала защищаемого металла; железо является в этом случае катодом и не корродирует:

Схема работающего при коррозии *гальванического элемента*:



Анодный процесс: $2\text{Zn}^0 - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ (окисление).

Катодный процесс: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ (восстановление).

Продукт коррозии: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2.$

Таким образом, катодные покрытия могут защищать металл в отсутствии пор или повреждений, а анодные всегда надежно защищают металл, так как окисляются сами.