

## ЗАНЯТИЕ №10 «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ»

### Вопросы к занятию

1. Понятие процесса коррозии. Классификация видов коррозии.
2. Сущность химической коррозии.
3. Сущность электрохимической коррозии.
4. Пассиваторы и активаторы коррозии металлов.
5. Методы защиты металлов от коррозии.

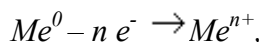
### §1. Понятие процесса коррозии. Классификация видов коррозии.

**Коррозия** – это процесс самопроизвольного разрушения металла под воздействием окружающей среды.

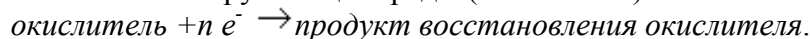
В общем виде процесс коррозии металла выражается следующей схемой:

*Металл + агрессивный компонент*       $\longrightarrow$       *продукт коррозии*

По своей сути коррозия – окислительно-восстановительный процесс, в котором металл всегда окисляется:



а агрессивный компонент из окружающей среды (окислитель) – восстанавливается:



Основная причина коррозии металлов и сплавов – их термодинамическая неустойчивость. В природе, как правило, в чистом виде встречается только благородные металлы (Pt, Au, Ag и т.д.), остальные металлы встречаются в виде соединений с неметаллами (минералы, руды). Причиной этого является большая химическая активность большинства металлов по отношению к кислороду и другим неметаллическим элементам (сере, хлору, фосфору и т.д.).

Для получения большинства металлов из их природных соединений необходимы затраты энергии ( $\Delta G > 0$ ). Энергия накапливается в металле как свободная энергия. Это и определяет термодинамическую неустойчивость металлов, т.е. способность металлов переходить в окисленное состояние, характеризующееся меньшей энергией Гиббса. Коррозия сопровождается выделением энергии, причем переход этой энергии в тепловую энергию (в пространстве и времени) носит случайный характер. Тепло рассеивается в пространстве, практическое использование его невозможно. Продукты коррозии так же, как правило, рассеиваются в пространстве, что ведет к росту энтропии ( $\Delta S$ ) системы. Итак, с точки зрения термодинамики процессы коррозии:



можно охарактеризовать так:

$$\Delta G < 0, \Delta H < 0, \Delta S > 0$$

Коррозионные процессы, как правило, протекают на границе раздела фаз при взаимодействии твердого вещества с газом или жидкостью, т. е. взаимодействие происходит по гетерогенному типу.

Простейшую схему гетерогенного процесса можно представить в виде следующих основных стадий:

1. Перенос реагирующего вещества к поверхности раздела фаз (перенос окислителя к поверхности металла);
2. Собственно гетерогенная реакция (окисление металла);
3. Отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Скорость коррозии определяется скоростью самой медленной стадии, протекающей при коррозии.

В зависимости от условий взаимодействия металла с окружающей средой и механизма протекания процесса коррозии различают химическую и электрохимическую коррозию. Но при этом в обоих случаях происходит процесс окисления металла.

## §2. Химическая коррозия металлов.

**При химической коррозии** атом металла, окисляясь, отдает свои электроны непосредственно молекулам, атомам или ионам окислителя. Переход металла в окисленное состояние происходит одновременно с восстановлением окислителя без возникновения в системе электрического тока.

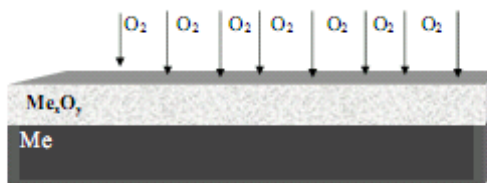
Примером химической коррозии может служить разрушение металлов при взаимодействии:

1. с сухими газами ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SO_2$  и др.);
2. с жидкими неэлектролитами (нефтью, бензином);

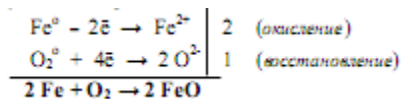
Схема химической коррозии металла при его контакте с кислородом показана на рисунке 10.1.

Рисунок 10.1

Схема химической коррозии



На поверхности металла например, железа, одновременно протекают два процесса: процесс окисления железа и процесс восстановления кислорода. При этом электроны от атомов железа непосредственно переходят к молекулам кислорода.



**Скорость химической коррозии** определяется в основном свойствами металла и характером, образующейся на его поверхности, пленки – продуктов коррозии (в нашем примере – оксида железа). Чем плотнее структура такой пленки, тем медленнее молекулы окислителя диффундируют через нее к поверхности металла, и тем меньше скорость коррозии металла и наоборот. Оксиды железа обладают рыхлой структурой, не препятствующей диффузии молекул  $O_2$  к поверхности металла. Поэтому железо (сталь, чугун) в атмосфере кислорода подвергается коррозии в значительной степени.

В тоже время такие металлы, как Al, Mg, Zn, Cr, Ti, Be, Ni, Cu и некоторые другие при взаимодействии с кислородом образуют плотные оксидные пленки ( $Me_xO_y$ ), которые препятствуют диффузии молекул  $O_2$  к металлу. Поэтому такие металлы устойчивы в атмосфере кислорода.

Кроме того, на скорость процесса коррозии сильное влияние оказывают температура и давление. С повышением температуры и давления скорость коррозии возрастает.

Следует подчеркнуть, что необходимым условием химической коррозии является отсутствие в системе «металл-окислитель» жидкостей, проводящих электрический ток – электролитов.

В противном случае механизм коррозии будет носить иной характер, а процесс разрушения металла в присутствии электролита будет называться электрохимической коррозией.

### §3. Электрохимическая коррозия металлов.

*Электрохимической называется коррозия, протекающая в среде электролита с возникновением в системе электрического тока.*

В основе электрохимической коррозии лежит образование в системе:

*металл – окислитель – электролит*

большого количества микроскопических гальванических элементов. При этом на аноде происходит *процесс окисления металла*, а на катоде – процесс восстановления окислителя.

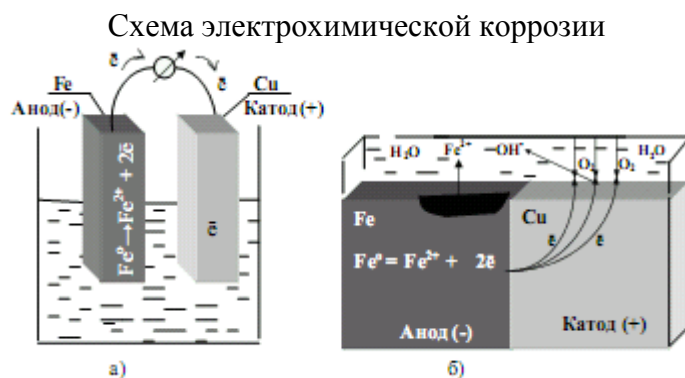
Переход электронов от атомов металла к окислителю осуществляется не непосредственно от металла к окислителю, как при химической коррозии, а через катод (т.е. через посредника).

Таким образом, *при электрохимической коррозии окисление металла и восстановление окислителя происходит на различных участках поверхности металла.*

Рассмотрим механизм электрохимической коррозии на примере разрушения железа, содержащего примесь меди, в среде электролита.

Как известно, на любом металлическом электроде, погруженном в раствор электролита, возникает избыточный отрицательный заряд, вызванный растворением металла. Если два металлических электрода соединить между собой металлическим проводником, то образуется гальванический элемент, в котором электроны движутся от электрода с меньшим электродным потенциалом (анода) к электроду с большим потенциалом – катоду (рисунок 10.2а).

Рисунок 10.2



а) обычный железно-медный гальванический элемент

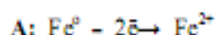
б) короткозамкнутый коррозионный гальванический элемент

Коррозионный гальванический элемент отличается от обычного гальванического элемента только тем, что в нем электроды соединены не проводником, а находятся в непосредственном контакте друг с другом (рисунок 10.2б), т.е. образуется короткозамкнутый гальванический элемент.

При этом, как правило, *металл с меньшим значением стандартного электродного потенциала окисляется и является **анодом**, а металл с большим стандартным потенциалом является **катодом**.*

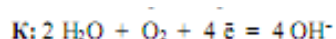
В нашем примере анодом является железо, так как имеет более низкое значение электродного потенциала ( $\varphi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{В}$ ), а катод является медь, которая характеризуется более высоким значением электродного потенциал ( $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{В}$ ).

Независимо от характера электролита, *анодный процесс* в данном случае выражается уравнением:

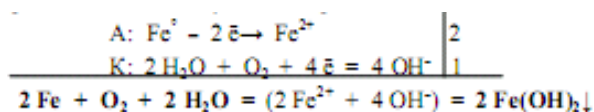


Катодный процесс при электрохимической коррозии *определяется характером электролита.*

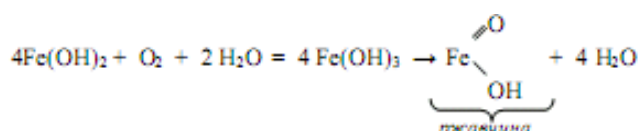
Например, при атмосферной коррозии в нейтральной среде электролитом служит вода, а окислителем – растворенный в ней кислород:



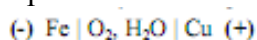
Суммарное уравнение процесса атмосферной коррозии железа в нейтральной среде выглядит следующим образом:



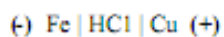
В присутствии кислорода и воды гидроксида железа (II) окисляется и переходит в гидроксид железа (III), который затем модифицируется в ржавчину:



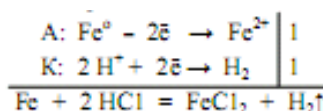
Схему короткозамкнутого коррозионного гальванического элемента в данном случае можно записать следующим образом:



В кислой среде (например, в соляной кислоте) схеме коррозионного гальванического элемента может быть записана таким образом:



Окислителем железа в данном случае будут ионы водорода ( $\text{H}^+$ ). Суммарный процесс коррозии железа в контакте с медью в соляной кислоте можно записать таким образом:



Роль меди в рассматриваемом примере сводится к переносу электронов от атомов железа к окислителю. При этом необходимо подчеркнуть, что в результате такого участия медь в процессе, коррозия железа протекает значительно интенсивнее, чем разрушение чистого металла в той же среде.

Роль катода в коррозионном гальваническом элементе могут играть не только примеси менее активного металла. В техническом железе катодом может служить и примеси, и продукты взаимодействия железа с примесями веществ, которые присутствуют в металле, например, зерна цементита или углерода, а также карбид железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Роль катода могут играть и пятна оксида металла, образующиеся на поверхности металла.

К возникновению коррозионных гальванических элементов может приводить и неодинаковый доступ кислорода к разным участкам поверхности металла. При этом у активных металлов (Fe, Zn и др.) анодом является участок, к которому доступ кислорода затруднен, а катод – участок, лучше снабжаемый кислородом. Для пассивных металлов (Pb, Cu и др.) наблюдается обратная картина.

Скорость электрохимической коррозии зависит от большого числа факторов. К основным факторам, влияющим на скорость коррозии, относится:

1. химические свойства металла;
2. свойства продуктов его коррозии.

Металлы, образующие нерастворимые в электролите продукты окисления с плотной структурой, корродируют медленно, так как при этом происходит изоляция металла от агрессивной среды.

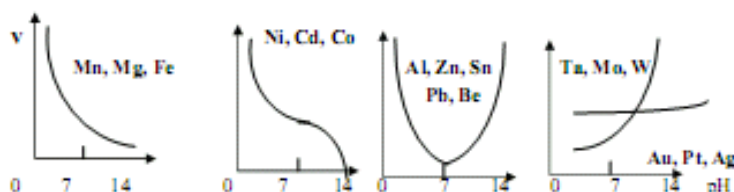
Металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, интенсивно корродируют в кислых и щелочных средах, так как в этих электролитах образующиеся продукты коррозии металла легко растворяются.

Металлы, образующие основные оксиды, устойчивы в щелочных средах, но легко разрушаются в кислой среде. Зависимость скорости коррозии некоторых металлов от pH среды приведена на рисунок 10.3.

Электрохимическая коррозия металлов является весьма сложным процессом. Ее механизм до настоящего времени полностью не изучен. Установлено, что более устойчивы к коррозии металлы с однородной структурой, содержащие маленькое количество примесей, не имеющие внутренних напряжений. И, наоборот, в большей степени подвержены коррозии металлические конструкции, изготовленные из металла, содержащего значительное количество примесей, а также металлические конструкции, работающие под нагрузкой.

Рисунок 10.3

Зависимость скорости коррозии металлов от pH среды



Увеличивает скорость электрохимической коррозии присутствие в электролитах веществ, повышающих их электропроводность, а также присутствие соединений, которые препятствуют образованию на поверхности металла защитной пленки из продуктов реакции коррозии. Защитную пленку на поверхности металла способны разрушать вещества, содержащие ионы хлора (NaCl, KCl и т.д.). Активирующее действие ионов хлора на коррозию металлов объясняется тем, что ионы хлора, адсорбируясь на поверхности металла, препятствуют образованию сплошной защитной пленки оксида или гидроксида металла. По этой причине многие металлы быстро разрушаются в морской воде.

Важнейшие особенности электрохимической коррозии следующие:

1. протекают одновременно и в значительной степени независимо друг от друга два электродных процесса;
2. процессы окисления и восстановления протекают на различных участках поверхности металла, где их протекание облегчено, т.е. энергетически выгодно;
3. материальный эффект коррозии (растворение металла) проявляется преимущественно на анодных участках металла;
4. скорость коррозии может быть выражена плотностью коррозионного тока:

$$i = I / S \quad (\text{а/м}^2; \text{а/дм}^2),$$

где  $I$  – коррозионный ток;  $S$  – площадь поверхности анода.

#### §4. Скорость коррозии.

Скоростью коррозии называется количество окисленного металла с единицы поверхности конструкции (детали) в течение определенного времени. Величина контролируемой поверхности принимается равной  $1\text{м}^2$ , а продолжительность действия коррозии оценивается в течение срока, равного году. Соответственно, размерность скорости коррозии будет:  $\text{г}/(\text{м}^2 \text{ год})$ .

$$V = \frac{m}{S \times \tau}$$

Иногда в технической литературе приводится величина скорости коррозии металлов, измеряемая в мм/год. Следует отметить, что обе количественные характеристики скорости коррозии взаимосвязаны, то-есть зная одну можно рассчитать другую, пользуясь следующим соотношением:

$$V_k = \frac{V}{\rho} = \frac{m}{S \times \tau \times \rho}$$

## §5. Пассиваторы и активаторы коррозии металлов.

Состояние металла с повышенной химической устойчивостью поверхности металла называется *пассивным*. Оно связано с образованием защитной пленки на поверхности металла (чаще оксидной или солевой) или с торможением анодного процесса коррозии.

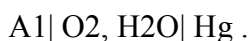
Большая сопротивляемость коррозии алюминия, довольно активного металла, обусловлена наличием плотной, тонкой и эластичной оксидной пленки на поверхности металла типа  $Al_2O_3$  ( $Al(OH)_3$ ). Устойчивость свинца в разбавленных серной и соляной кислотах объясняется образованием на поверхности свинца нерастворимых солевых пленок:  $PbSO_4$  и  $PbCl_2$ .

Вещества, пассивирующие поверхность металла, т. е. способствующие возникновению на металле защитной пленки, называются *пассиваторами*. Пассивное состояние металла могут вызывать окислители. Холодная концентрированная азотная кислота пассивирует алюминий, железо, хром и некоторые другие металлы, вызывая образование защитной оксидной пленки на поверхности металла. В качестве пассиваторов металлов часто используют натриевые соли хромовой кислоты ( $Na_2CrO_4$ ) и азотистой кислоты ( $NaNO_2$ ).

Если на поверхности металла образуется рыхлая пленка продукта коррозии, которая легко отщепляется от металла, то она не защищает металл, а напротив, значительно усиливает коррозию. Такого типа пленка образуется на поверхности железа при окислении его во влажном воздухе.

*Состояние металла с повышенной реакционной способностью поверхности металла называется активным*. Оно обусловлено разрушением защитных пленок или усилением анодного процесса коррозии.

Вещества, усиливающие коррозию металлов, называются **активаторами коррозии**. Активаторы обычно способствуют разрушению или разрыхлению защитной пленки, усиливая тем самым коррозию металлов. Ионы хлора ( $Cl^-$ ), присутствующие в растворе, адсорбируются на поверхности металла и разрушают защитную пленку. Этим объясняется быстрое разрушение большинства металлов в морской воде. Активаторами коррозии алюминия являются соли ртути и металлическая ртуть. Если смочить очищенную пластинку алюминия ртутью, то образуется ртутная амальгама – сплав алюминия с ртутью. От амальгамированной поверхности алюминия отслаивается пленка оксида  $Al_2O_3$  ( $Al(OH)_3$ ) и она перестает выполнять свои защитные свойства. Поэтому оставленная на воздухе пластинка быстро покрывается рыхлыми хлопьями  $Al(OH)_3$  (продуктом коррозии алюминия). Кроме того, коррозия усиливается и за счет контакта алюминия с ртутью (малоактивным металлом), так как при этом образуется коррозионный гальванический элемент:



## §5 Методы защиты металлов от коррозии.

В практике широко используются следующие методы защиты металлов от коррозии:

1. Изоляция металлов от агрессивной среды путем нанесения защитных покрытий. Для этой цели применяют различные виды покрытий:

- а) **органические покрытия** (краски, лаки, эмали, смазочные масла, полимерные покрытия и т. д.);
- б) **неорганические покрытия** (оксидные или солевые пленки).

### в) металлические покрытия

Для создания неорганических покрытий часто используют метод пассивирования металлов, с помощью которого на поверхности металла разными способами создается прочная оксидная (реже солевая) пленка.

Для создания металлических покрытий используются металлы устойчивые в агрессивных средах – цинк, хром, никель, серебро, золото и т. д. Металлические покрытия делятся на два вида: *анодные и катодные*. Если для металлического покрытия используется более активный металл, то покрытие считается **анодным**, менее активный металл – **катодным**.

## 2. Электрохимическая защита

Этот вид защиты осуществляется в виде **протекторной** или **электрической** защиты.

а) При *протекторной защите* к защищаемой металлической конструкции присоединяют более активный металл – **протектор**. В образующейся гальванической паре протектор в силу большей активности будет являться анодом и, следовательно, будет разрушаться, защищая металлическую конструкцию.

б) При *электрической защите* защищаемая металлическая конструкция присоединяется к отрицательному электроду источника постоянного тока, а к положительному электроду присоединяется вспомогательный электрод (ненужный кусок железа), который разрушается и, тем самым, предохраняет металлическую конструкцию от разрушения.

## 3. Применение ингибиторов

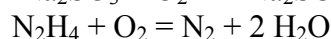
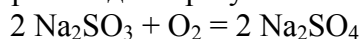
**Ингибиторы** – *вещества, замедляющие скорость реакции коррозии*. В качестве ингибиторов могут выступать различные органические соли и кислоты, амины, неорганические соли, такие как хроматы, фосфаты, нитраты и т. д. Ингибиторы действуют разными способами на процесс коррозии:

а) Адсорбируясь на поверхности металла, сильно влияют на электродные процессы микрогальванопар. Ингибиторы, как правило, тормозят анодный или катодный процесс;

б) Вследствие своего окисляющего действия образуют на поверхности металла плотную оксидную пленку, хорошо защищающую металл. Универсальных ингибиторов не существует. В каждом конкретном случае используют специально подобранные в результате эксперимента вещества. Довольно эффективными ингибиторами являются нитраты или хроматы натрия. Из органических соединений в качестве ингибитора используется уротропин.

## 4. Изменение коррозионной среды

Для уменьшения агрессивности коррозионной среды проводят ее обработку. В систему вводятся вещества, способные уменьшить концентрацию вредных компонентов (кислорода –  $O_2$ , ионов хлора –  $Cl^-$ , ионов водорода –  $H^+$  и т. д.). Концентрацию кислорода можно понизить, вводя в систему сульфит натрия ( $Na_2SO_3$ ) или гидразин ( $N_2H_4$ ). Поглощение кислорода происходит в результате следующих реакций:



Концентрацию кислорода в растворе можно уменьшить кипячением или барботированием раствора инертным газом. Концентрацию ионов водорода уменьшают и путем нейтрализации их щелочью:



Следует отметить, что данный метод применяется в ограниченных по объему системах.

## 5. Легирование металлов

Этот метод заключается в создании сплавов с заданными свойствами (сплавов медленно подвергающихся коррозии). В металл вводятся различные добавки – хром, марганец, вольфрам и другие металлы. При этом повышается однородность структуры и резко снижается возможность образования коррозионных гальванических пар. Легированные стали широко применяются для изготовления деталей, работающих в особо агрессивных средах. В частности они используются в производстве аппаратуры, трубопроводов и емкостей для химической промышленности.