

Методические указания к контрольным заданиям для студентов заочной формы обучения по курсу СЗМ

Теоретический материал

В системе международной стандартизации понятие коррозии металлов определено как физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы. Различают химическую и электрохимическую коррозии. При химической коррозии окисление металла и восстановление окислителя происходят за один элементарный акт. Этот вид коррозии характерен для высокой температуры, сухих газов и нетокопроводящих органических жидких сред (бензина, нефти, бензола и др.). При электрохимической коррозии протекают два сопряженных электродных процесса: анодный (окисление металла) и катодный (восстановление окислителя). Необходимым условием протекания такого процесса является наличие у жидкости ионной проводимости, характерной для водных растворов солей, кислот, щелочей. Электрохимическая коррозия заключается в переходе ионов металла из кристаллической решетки в раствор или другую фазу (окислы, гидроокислы, соли).

В чем же причина коррозии металлов? Коррозионные процессы возможны потому, что система металл - соприкасающаяся среда находится на более высоком энергетическом уровне, чем система, состоящая из продуктов взаимодействия металлов с окружающей средой. Металлу энергетически более выгодно быть в окисленном состоянии, чем в свободном.

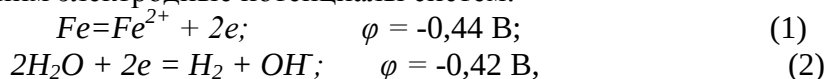
Таким образом, коррозия металлов - это процессы сопряженного протекания окисления металла и восстановления окислителя в эквивалентных количествах. В случае окислительно-восстановительной реакции в водной среде возможность протекания процесса можно установить, зная величину равновесных потенциалов систем "металл - ион металла", с одной стороны, и окисленной формы окислителя (восстановленная его форма) - с другой. Если потенциал окислителя больше потенциала металла, то реакция может протекать, при обратном соотношении - не может.

Необходимо подчеркнуть, что чем больше разность потенциалов окислителя и восстановителя, тем более вероятен в данных условиях процесс.

Отличительной особенностью протекания коррозии по электрохимическому механизму является возникновение двойного электрического слоя на границе раздела фаз металл - раствор (электролит). Металл будет окисляться (корродировать) в том случае, когда потенциал металла меньше потенциала окислителя. Окислитель, имеющий более положительное значение равновесного окислительно-восстановительного потенциала, смещает потенциал металла в положительном направлении, т.е. анодно его поляризует. Анодная поляризация металла окислителем, таким образом, является причиной коррозии металла. Аналогичное смещение потенциала от равновесного может иметь место и с помощью поляризации металла внешним источником электрической энергии (например при коррозии металлов блуждающими токами).

В качестве примера рассмотрим поведение железа в нейтральных водных растворах. В чем причина его интенсивной коррозии?

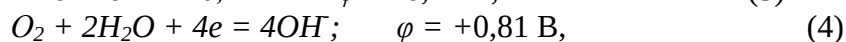
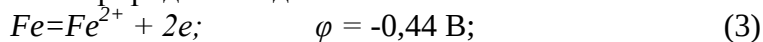
Сравним электродные потенциалы систем:



где $\varphi = -0,42$ В, - величина равновесного потенциала водородного электрода в нейтральной водной среде при $pH = 7$.

Равновесный потенциал системы металл - ион металла (1), как видно, практически не отличается от равновесного потенциала системы (2), содержащей в водной среде ион водорода как окислитель. Поэтому ожидать сильной коррозии железа в рассматриваемых условиях, где нет других окислителей, кроме H^+ , не приходится.

Значительное коррозионное разрушение железа в нейтральной среде вызвано другим, более агрессивным окислителем, растворенным в воде кислородом, присутствующим практически во всех растворах, применяемых в промышленности и во всех природных водах



где $\varphi = +0,81$ В, - величина равновесного потенциала кислородного электрода в нейтральной водной среде при $pH = 7$.

Сопоставление уравнений (3) и (4) показывает, что равновесный электродный потенциал железа значительно более отрицателен, чем равновесный потенциал окислителя - растворенного кислорода. Следовательно, окислительно-восстановительная реакция, какой является коррозия железа в данных условиях, возможна.

Однако для решения практических вопросов поведения металла в тех или иных условиях важно оценить не только возможность коррозии (энергетическая сторона вопроса), но и скорость ее протекания (кинетическая сторона).

Следует обратить внимание, что изучение кинетики коррозионного разрушения металла является весьма важным как в теоретическом отношении (понимание особенностей явления вообще и электрохимического его механизма в частности), так и в практическом смысле. Многие способы защиты металлов от коррозии основаны именно на уменьшении скорости коррозии.

Главными факторами, влияющими на скорость коррозионного разрушения металлов, являются следующие:

1. Природа металла и окислителя - разность их электродных потенциалов. Чем больше разность, тем больше скорость коррозии металла.

2. Примеси в металле (как увеличивающие, так и уменьшающие скорость процесса);

Опыт показывает, что анодный процесс окисления металла обычно идет достаточно быстро, а лимитирующим является катодный процесс восстановления окислителя. Обычно в природных условиях окисление металла происходит либо за счет восстановления ионов водорода: $2H^+ + 2e = H_2$ (кислая среда), $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH$ (нейтральная среда), либо за счет восстановления растворенного кислорода: $4H^+ + O_2 + 4e = 2H_2O$ (кислая среда с растворенным кислородом), $2H_2O + O_2 + 4e = 4OH$ (нейтральная среда с растворенным кислородом). Водород в окисленной форме в водных растворах практически всегда присутствует в неограниченном количестве. Поэтому для течения процесса нужен только соответствующий потенциал металла. Чем он меньше, тем больше скорость коррозии.

На скорость восстановления водорода природа металла оказывает существенное влияние. Поэтому примеси, находящиеся в металле, могут, как увеличивать, так и уменьшать скорость коррозии основного металла. Решая вопрос о влиянии примесей на скорость коррозии, следует учитывать их размеры.

1. Включения инородного металла малы. При этом они практически не изменяют величину потенциала металла в данном электролите. В этом случае изменение скорости коррозии, как правило, связано с различным перенапряжением восстановления окислителя на основном металле и металле включения. Так, ускоряющее действие меди на коррозию цинка в серной кислоте обусловлено меньшим перенапряжением восстановления водорода на меди, чем на цинке. Примеси ртути, имеющей большее перенапряжение восстановления водорода, наоборот, уменьшают скорость коррозии цинка.

2. Если включения инородного металла значительны и потенциал таких включений отличается от основного, то кроме величины перенапряжения восстановления окислителя следует учитывать и поляризующее действие металла включения на основной металл. Так, скорость коррозии основного металла будет увеличиваться, если он содержит значительные количества более благородного металла.

Иные условия складываются в случае окисления металла за счет восстановления кислорода, концентрация которого ограничена растворимостью и его парциальным давлением. Кроме того, кислород расходуется на коррозию и должен подводиться к поверхности металла диффузией – достаточно медленным процессом. В таких условиях коррозия будет лимитироваться скоростью транспортировки кислорода.

Кинетическим фактором, т.е. фактором, влияющим на скорость коррозии, является и температура, повышение которой может в различных случаях не только увеличивать, но и уменьшать ее. Веществами, замедляющими скорость коррозии, являются ингибиторы, которые могут влиять как на скорость окисления металла, так и на скорость восстановления окислителя. В зависимости от этого они подразделяются на анодные и катодные.

Все меры защиты металлов от коррозии сводятся, с одной стороны, к поддержанию такого состояния металла, при котором его окисление невозможно или сильно заторможено. С другой стороны, предусматривается дезактивирующая обработка среды. И с третьей — изоляция металла от окислителя.

Атмосферная коррозия является наиболее распространенным видом коррозии. По сравнению с другими видами коррозии именно атмосферная приносит народному хозяйству наибольшие потери, не смотря на то, что на борьбу с ней расходуются огромные средства. Так железнодорожный транспорт, например, от атмосферной коррозии теряет от 30 до 40 тысяч т металла в год. Помимо потери металла нужно учитывать еще и большие расходы на ремонт, которые в ряде случаев превышают стоимость самого металла. Таким образом, огромное значение имеет разработка наиболее эффективных методов защиты металлов от этого вида разрушения.

Атмосферная коррозия характеризует процесс в условиях влажной воздушной среды. Коррозионная агрессивность наружной атмосферы определяется главным образом климатическими факторами: длительностью увлажнения поверхности металла атмосферными осадками и периодом увлажнения поверхности металла адсорбционными пленками влаги при относительной влажности воздуха более 70%, наличием газовых и пылевидных загрязнений атмосферы.

Влажность воздуха решающим образом влияет на процесс атмосферной коррозии. На чистой поверхности металла при 25°C коррозия практически не происходит, если относительная влажность воздуха менее 70%. Минимальное значение относительной влажности, выше которого скорость коррозии металлов резко возрастает, получило название *критическая влажность*. Критическая влажность не является постоянной величиной. При наличии на поверхности металла

ржавчины или других гигроскопических веществ, при загрязнении воздуха сернистым газом критическая влажность может снижаться до 40-50%.

Существенное влияние на скорость коррозии оказывает температура окружающей среды. При постоянной влажности более 70% повышение температуры увеличивает скорость коррозии. При эксплуатации металлических конструкций значительное влияние на процесс коррозии оказывают различные промышленные газы и аэрозоли морской воды. Этот процесс объясняется образованием электролита в результате адсорбции газов и аэрозолей на поверхности металла и конденсации, адсорбции или прямого попадания влаги в виде осадков.

Повышение концентрации сернистого газа в воздухе, например, с 0,02 до 02 мг/м³, приводит к увеличению скорости коррозии стали марки Ст3 в среднем в 2 раза, причем в первые годы скорость коррозии значительно выше, чем в последующие. Скорость коррозии углеродистых сталей в атмосфере промышленных городов в 4 раза превышает скорость коррозии этих же сталей в атмосфере сельской местности. В промышленных районах воздух загрязнен разнообразными химическими соединениями. Особую опасность представляет серный и сернистый ангидриды, хлор, хлористый водород, окислы азота, фтористые соединения, разные аэрозоли.

Коррозионная стойкость – это способность металла сопротивляться коррозии. Показатели коррозионной стойкости позволяют сравнить различные металлы и сплавы по способности сопротивляться коррозии.

Коррозионную стойкость металла можно оценивать по ГОСТ 13829 по десятибалльной шкале коррозионной стойкости, представленной в нижеприведенной таблице.

Группа	Стойкость металла	Скорость коррозии, мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
		Свыше 0,005 до 0,01	3
3	Стойкие	Свыше 0,01 до 0,05	4
		Свыше 0,05 до 0,1	5
4	Пониженно-стойкие	Свыше 0,1 до 0,5	6
		Свыше 0,5 до 0,1	7
5	Малостойкие	Свыше 1 до 5	8
		Свыше 5 до 10	9
6	Нестойкие	Свыше 10	10

Шероховатость поверхности снижает коррозионную стойкость, т.к. облегчает смачивание металла и при этом на его поверхности больше активных мест. *Внутреннее напряжение* в изделиях, связанные с термообработкой или механической нагрузкой, приводят к снижению коррозионной стойкости.