

Коррозия металлов.

Коррозия латинское слово *corrosio* – разъедание.

Наука о коррозии возникла почти одновременно с освоением человечеством металлургии. Металл в процессе коррозии теряется безвозвратно. Коррозия ежегодно уничтожает до 10% выплавленного в мире металла.

Коррозия металлов – это физико-химический процесс, вызывающий разрушение металла или изменение его свойств в результате химического или электрохимического воздействия окружающей среды.

1. Первопричины коррозии.

Основная причина коррозии металлов и сплавов – их термодинамическая неустойчивость.

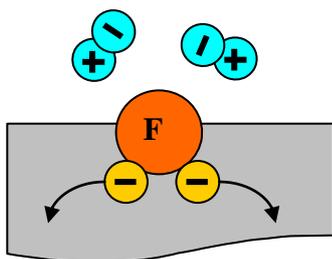


Рис. 1.

Теоретики коррозии разделились на приверженцев теории микрогальванических элементов и теории гомогенного растворения. Для начала рассмотрим на металл действие только воды и кислорода. Атомы металла образуют кристаллическую решетку, в пространстве которой свободно перемещаются электроны, покинувшие свои атомы, – так называемые, валентные электроны, что показано на рис.1, как первое событие процесса коррозии. Неуравновешенный ионизированный атом металла – до тех пор пока он лишен электрона – является слабым местом решетки. Если этот ион доступен для атаки молекулы воды, например он находится на самой поверхности металла, а лучше – на вершине гребня или неровности поверхности, то вступают в действие электростатические силы притяжения. Окружая ион металла, молекулы воды, в силу своей подвижности, способна расшатать решетку и отделить ион (рис.3).

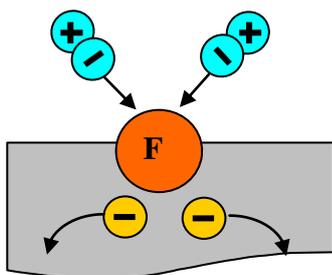


Рис. 2.

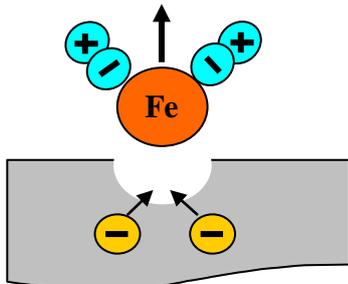


Рис. 3.

Одна из удивительных особенностей молекулы воды – ее дипольные свойства. Несмотря на уравновешенность зарядов H и OH внутри молекулы, вода – полярно заряженная частица, способная притягиваться к положительно или отрицательно заряженным ионам окружающей среды, например, к ионам железа (рис.2).

Не будь противодействия такому началу, кристаллическая решетка быстро бы разрушилась. Противодействие процессу «растаскивания» организует фронт валентных электронов. Электроны, лишенные материнских сил поддержки со стороны своих атомов, ушедших в раствор, собираются вблизи границы металл-электролит, пытаются вернуться к брошенным ими ранее частицам металла. Начинается перетягивание кто-кого: электроны – в одну сторону, вода – другую. Если процесс возврата ионов металла идет с такой же скоростью, что и процесс их ухода «в воду», то на границе устанавливается

динамическое равновесие без каких либо материальных потерь.

Возникает так называемый ток обмена и формируется двойной электрический слой: его внешней обкладкой являются гидратированные ионы металла, внутренней – электроны.

Однако равновесие может быть нарушено, если вмешается третья сила, способная благоприятствовать тому или противоположному фронту на двойном слое. Такая сила исходит от молекулы кислорода, которая

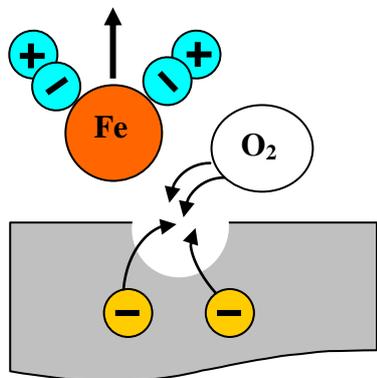


Рис. 4.

подобно молекуле воды, являясь в целом нейтральной, но способна, что весьма удивительно при ее электронейтральности, притягивать к себе электроны (рис. 4). В данной ситуации агрессоры поделили сферу деятельности: воде – положительно заряженные частицы металла, кислороду – отрицательные.

Кислород ассимилирует электрон и образует вне пределов металла некоторую отрицательно заряженную частицу. Связывая электрон, кислород, таким образом, облегчает работу молекулам воды, которые, теперь уже беспрепятственно отрывают, нейтрализуют и безвозвратно уносят ион металла.

Разрушение – свершившийся факт.

Таким образом, для безостановочного протекания процесса разрушения достаточно воды и кислорода.

2. Гальванопара – движущая сила токов коррозии.

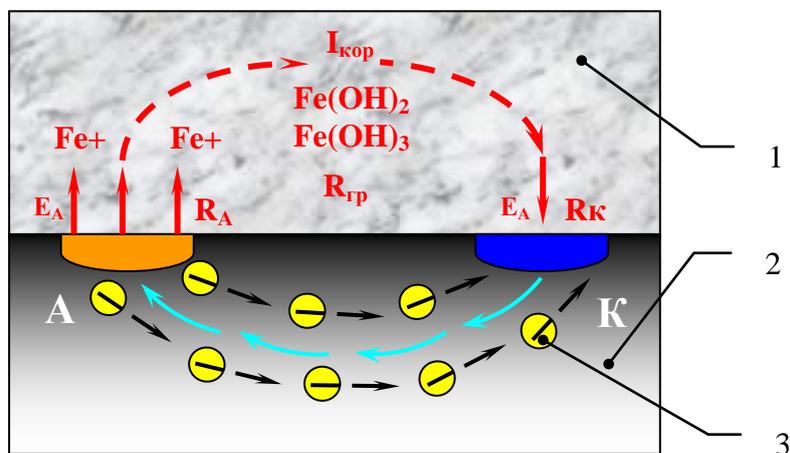


Рис. 5. Упрощенная модель коррозионного элемента
1-почвенный электролит; 2-стенка трубопровода; 3-электрон.

Пусть теперь за счет диффузионных затруднений для кислорода, – а кислород поступает в электролит из атмосферы, – его концентрация у корродирующей поверхности изменилась так, что в одном месте его избыток, а в другом – недостаток. Тогда линии тока, образуемые электронами, ищущими кислород, направляются в сторону области с избытком кислорода. Зоны действия воды и кислорода локализуются: в области избытка кислорода протекают в основном, катодные, т.е. восстановительные процессы с потреблением электронов, что не приводит к ощутимому уменьшению массы металла, а в другой части

поверхности – анодные, т.е. окислительные процессы, сопровождающиеся выносом металла.

Теперь можно относиться к процессу коррозии как действию естественно образовавшейся коррозионной гальванической пары.

Между анодом и катодом расстояние может быть пренебрежимо малым, если речь идет о коррозии весьма чистого металла в очень однородной среде, но и достигает громадных размеров в десятки метров, если это – трубопровод с кусочно-неоднородной поверхностью в неоднородных грунтах.

Тем более можно ожидать локализации анодного и катодного процессов, если поток электронов стремится к перераспределению благодаря контакту разнородных металлов. Так, избыток электронов можно ожидать у металла, имеющего более электроотрицательный потенциал, если с ним контактирует другой металл, имеющий более положительный потенциал, т.е. если работает контактная гальваническая пара, например, железо-медь, где железо – более электроотрицательный электрод. Отток электронов от более электроотрицательного электрода этой пары к более положительному вызовет одновременный уход в раствор ионов с этого же электрода, т.е. анодную реакцию на нем.

В конечном итоге с анода уходят и ионы, и электроны.

Таким образом, анодные и катодные зоны возникают из-за каких либо неоднородностей в коррозионной среде и на металлической поверхности.

Причем одним из признаков катода является избыток кислорода.

Между анодом и катодом коррозионной пары возникает ток. Поскольку направление тока принимается противоположным направлению движения электронов (кто только это придумал!), то ток в металле корродирующего сооружения направлен от катода к аноду. Но ток протекает по замкнутому контуру. Поэтому далее ток будет стекать с анода в окружающую среду и затем натекает на катод (рис.5). Т.е. ток анодный – это ток, стекающий с металлической поверхности, ток катодный – ток, натекающий на нее.

В результате коррозии образуются продукты коррозии – химические соединения, содержащие металл в окисленной форме ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Процесс коррозии начинается с поверхности металлического сооружения и распространяется в глубь его. Образующиеся при этом углубления заполняются продуктами коррозии.

Классификация коррозионных процессов.

По механизму протекания коррозионного процесса различают два вида коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия – это процесс непосредственной химической реакции, не связанный с перемещением электрических зарядов, т.е. электрический ток в процессе отсутствует. Химическая коррозия – растворение металла без участия воды. В этом случае происходит прямое соединение металла с агрессивными компонентами среды. Химическая коррозия происходит по всей поверхности соприкосновения металла и окружающей среды. При этом разрушение металла происходит на всей поверхности, контактирующей с агрессивной средой.

К химической коррозии относятся:

-газовая коррозия – окисление металлов кислородом или другим газом при высокой температуре и полном отсутствии жидкостной

пленки на контактирующей поверхности (например, разрушение лопаток газовых турбин, контактирующих с горячими топливными газами; разрушение (выгорание) металла под действием топочных газов при температуре более 100°C ;

-коррозия в неэлектролитах – разрушение металла в жидких или газообразных агрессивных средах, обладающих малой электропроводностью (например, растворение металла в концентрированных кислотах и щелочах).

К жидкостям неэлектролитам относятся жидкости органического происхождения – спирты, бензол, фенол, хлороформ, тетрахлорид углерода, нефть, керосин, бензин, а также жидкости неорганического происхождения – расплавленная сера, жидкий бром и др.

Электрохимическая коррозия – это процесс электрохимического взаимодействия металла и окружающей среды, связанный с перемещением электрических зарядов, т.е. сопровождающийся протеканием электрического тока. Электрохимическая коррозия сопровождается химическими реакциями и переносом электрических зарядов между металлом и окружающей средой при участии воды. При этом взаимодействие металла с окружающей средой протекает на отдельных участках поверхности металла и характеризуется анодным и катодным процессами. Разрушение металла происходит только на анодных участках.

К электрохимической коррозии относятся:

-коррозия в электролитах – коррозия в жидких средах, проводящих электрический ток; в зависимости от вида электролита различают коррозию в морской или речной воде, растворах кислот, щелочей и солей;

-почвенная (грунтовая) коррозия – коррозия подземных металлических сооружений под воздействием почвенного электролита;

-электрокоррозия (коррозия блуждающими токами) – коррозия протяженных подземных металлических сооружений, вызванная действием проникающих на него блуждающих токов различных электроустановок;

-атмосферная коррозия – коррозия в атмосфере воздуха или в среде любого влажного газа;

-биокоррозия – частный случай почвенной коррозии, протекающей под воздействием микроорганизмов, в результате жизнедеятельности которых образуются вещества, ускоряющие коррозионные процессы;

-контактная коррозия – коррозия, вызванная электрическим контактом двух металлов, имеющих различный электрохимический потенциал.

Выводы.

1. Коррозия металлов – это физико-химический процесс, вызывающий разрушение металла или изменение его свойств в результате химического или электрохимического воздействия окружающей среды.

2. Основная причина коррозии металлов и сплавов – их термодинамическая неустойчивость.

3. Для протекания процесса разрушения (коррозии) достаточно воды и кислорода.

4. Анодные и катодные зоны возникают из-за каких либо неоднородностей в коррозионной среде и на металлической поверхности.

5. Одним из признаков катода является избыток кислорода.

6. По механизму протекания коррозионного процесса различают два вида коррозии: химическую и электрохимическую.

7. На поверхности металла, контактирующего с водой (электролитом) возникает микрогальванопара: ток будет стекать с анода в окружающую среду и затем натекает на катод.

8. Ток анодный (окисление) – это ток стекающий с металлической поверхности, ток катодный (восстановление) – ток натекающий на нее.