

ISSN 1811-1858

ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛ



С. ТОРАЙҒЫРОВ АТЫНДАҒЫ
ПАВЛОДАР МЕМЛЕКЕТТІК
УНИВЕРСИТЕТІ

ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ СЕРИЯ



1-2'2012

ПІМУ ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК ПГУ

**Д.С. ЛУКИНОВА, Г.К. КУАНЫШКАЛИЕВА,
К.М. МАГОМАДОВА, В.В. РЫНДИН
МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКОЙ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ**

Коррозия - это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия - это коррозионный процесс, протекающий в средах, не проводящий электрический ток. Химическая коррозия имеет место, например при высокотемпературном нагреве стали для горячей обработки давлением или термической обработки. При этом на поверхности металла образуются различные химические соединения- оксиды, сульфиды и другие в виде пленки.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. По условиям протекания коррозионного процесса различают:

а) газовую коррозию - в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Примером газовой коррозии может служить окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах;

б) коррозию в не электролитах - агрессивных органических жидкостях, таких, как сернистая нефть и др.

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Электрохимическая коррозия может протекать:

- а) в электролитах - в растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде;
- б) в атмосфере любого влажного газа;
- в) в почве.

Электрохимическая коррозия обычно сопровождается протеканием электрического тока.

Хотя механизм протекания коррозионного процесса в разных условиях различен, по характеру разрушения поверхности металла коррозию можно разделить на равномерную и местную (рис 1).

Местная коррозия, как правило, более опасна, чем равномерная коррозия, так как проникает на большую глубину. Особыми видами коррозии является межкристаллическая коррозия (коррозия по границам зерен), избирательная коррозия (растворение одного из компонентов сплава) и коррозионное растрескивание (коррозия при одновременном воздействии химических реагентов и высоких механических напряжений).

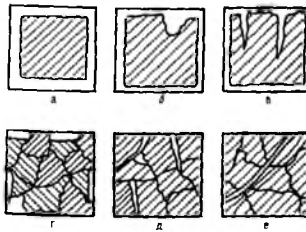
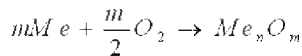


Рисунок 1 - Виды коррозионных разрушений:

а — равномерное; б — местное; в — точечное; г — избирательное; д — межкристаллическое; е — транскристаллическое. Детальное рассмотрение механизмов химической и электрохимической коррозии показывает, что резкого различия между ними не существует.

Механизм химической коррозии.

Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в среде окислительного газа (например, кислорода, галогенов) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах. Рассмотрим химическую коррозию в газах (газовую коррозию), в частности, коррозию в атмосфере кислорода. Уравнение реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде:



В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция, как и другие реакции коррозии, может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы, т.е. при условии, если энергия Гиббса меньше нуля: $\Delta G < 0$. Для подавляющего большинства металлов стандартная энергия Гиббса окисления ниже нуля, что говорит о возможности протекания реакции при атмосферном давлении кислорода (рис.2).

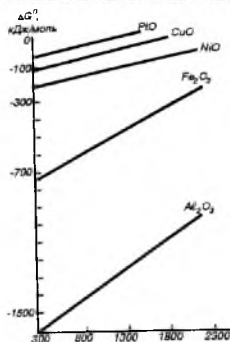


Рисунок 2 – Энергия Гиббса

образования некоторых оксидов металлов при $\bar{p}_{O_2} = 1$.

Для большинства металлов условие $\Delta G > 0$, при котором коррозия невозможна, проявляется при очень низких давлениях кислорода, к реализуемым на практике.

Кинетика химической коррозии. Скорость химической коррозии зависит от многих факторов и в первую очередь от характера и продуктов коррозии. В процессе окисления на поверхности металла образуется твердая пленка оксидов. Для продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или кислород (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку. Одновременно в этом же направлении должны перемещаться электроны. Ионы O^{2-} имеют больший радиус, чем атомы, поэтому с поверхности раздела оксид - газ в глубину пленки двигаются не ионы, а атомы кислорода, которые в пленке ионизируются ($O + 2e = O^{2-}$) и, встречаясь с ионами металла, образуют оксиды.

Скорость окисления определяется сплошностью и защитными свойствами поверхностной пленки и зависит от наличия в ней трещин и пр. Поскольку пленки продуктов коррозии обычно хрупки и малопластичны, образование трещин в известной степени зависит от того, претерпевает ли пленка в процессе роста растяжения, благоприятствующие ее разрушению, или же она образуется в условиях сжатия. Это, в свою очередь, зависит от соотношения между объемами продуктов коррозии V^{OK} и металла V^M , из которого они образовались:

$$V^{OK}/V^M = M^{OK} \rho^M / n M^M \rho^{OK}$$

где V^{OK} - объем оксида; M^{OK} - молярная масса оксида; ρ^M - плотность металла; n - число атомов металла в молекуле оксида; M^M - молярная масса металла; ρ^{OK} - плотность оксида.

Если $V^{OK}/V^M < 1$, то образующаяся пленка не может быть сплошной и защищать металл от коррозии. Скорость роста пленки во времени у таких металлов остается постоянной (рис.3).

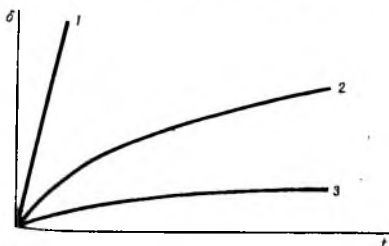


Рисунок 3 – Рост толщины слоя пленки δ во времени по линейному (1), параболическому (2) и логарифмическому (3) законам.

Для металлов, у которых в результате химической коррозии получают сплошные пленки ($V^{OK}/V^M > 1$), процесс коррозии будет тормозиться диффузией реагентов через пленку, и по мере утолщения пленки дальнейший рост ее будет все время замедляться. Для таких металлов (Fe, Co, Ni, Mn, Ti) в общем наиболее характерна параболическая зависимость для кинетики окисления (см. рис.3), которая в простейшем случае (исключая начальный период роста пленки) определяется выражением: $\delta^2 = kDC_{O_2}t$

где k - константа; D - коэффициент диффузии иона; C_{O_2} - концентрация кислорода в газе.

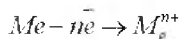
Для ряда металлов (Zn, Al, Cr) установлена логарифмическая зависимость роста пленки во времени: $\delta = k \ln t$

Механизм электрохимической коррозии.

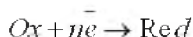
Механизм электрохимической коррозии может протекать по двум вариантам:

- 1) Гомогенный механизм электрохимической коррозии;
- 2) Гетерогенный механизм электрохимической коррозии.

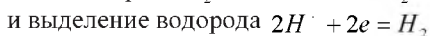
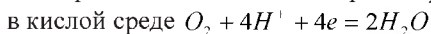
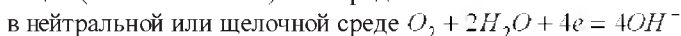
Коррозия металла в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через анодное окисление металла:



и катодное восстановление окислителя (O_x)



Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода O_2 , хлора Cl_2 , ионы H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается ионизация (восстановление) кислорода:



Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода (коррозия с кислородной деполяризацией). Коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с выделением водорода (коррозией с водородной деполяризацией).

Кроме анодных и катодных реакций при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле и ионов в электролите. Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая O_2 , SO_2 , O_2 и другие газы.

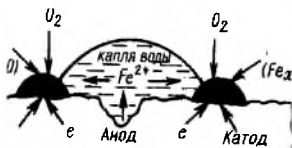
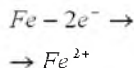
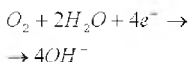
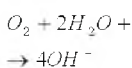


Рисунок 4 – Схема коррозии стали при контакте с водой с поглощением кислорода (атмосферная коррозия).

Катод



Ржавчина
($Fe_xO_y \cdot nH_2O$)

Кроме электрохимических реакций при коррозии обычно протекают вторичные химические реакции, например, взаимодействие ионов металла с гидроксид-ионами, концентрация которых повышается в результате катодных реакций $Me^{n+} + nOH^- = Me(OH)_n$.

Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а движутся внутри металла.

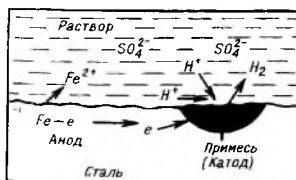


Рисунок 5 – Схема коррозии стали в растворе H_2SO_4 с выделением водорода.

На анодных участках происходит реакция окисления железа $Fe - 2e = Fe^{2+}$. На катодных участках происходит восстановление водорода $2H^+ + 2e = H_2$.

На поверхности металла могут быть участки, на которых катодные реакции протекают быстрее (катализируются), чем на других участках. Поэтому катодный

процесс в основном будет протекать на участках, которые называются катодными. Наличие участков, на которых катодные реакции протекают быстрее, увеличивает скорость коррозионного процесса. На других участках будет протекать в основном растворение металла и поэтому они называются анодными. Коррозионный элемент в отличие от гальванического является короткозамкнутым микроэлементом.

Термодинамика электрохимической коррозии. Коррозия как самопроизвольный процесс простая, если энергия Гиббса реакции ΔG имеет отрицательное значение. Так как энергия Гиббса реакции непосредственно связана с ЭДС элемента $E_{\ominus} = -(\Delta G / nF)$, то возможность протекания коррозии может быть установлена по знаку ЭДС элемента. Если ЭДС элемента имеет положительное значение ($E_{\ominus} > 0$), то коррозия возможна. Так как ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя $E_{\ominus} = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$, то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла: $E_{\text{ок}} > E_M^{n+}$

Потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением

$$E / \text{ОН}^- = 1,23 + 0,014718 \text{ рН}^0 - 0,059 \text{ рН}.$$

Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$E \text{ H}^+ / \text{H} = - 0,059 \text{ рН} - 0,02951 \text{ рН}^{\text{II}}$$

Уравнение позволяет определить возможность протекания коррозии различных металлов.

Скорость электрохимической коррозии. Так как, электрохимическая коррозия протекает через несколько взаимосвязанных стадий, то скорость ее зависит от скорости самой медленной стадии, называемой лимитирующей (контролирующей), стадией процесса. Поскольку коррозионные элементы являются короткозамкнутыми микроэлементами, движение электронов в металле не может быть лимитирующей стадией процесса. Лимитирующими стадиями могут быть или реакции анодного окисления металла (анодный контроль), или реакции катодного восстановления окислителя (катодный контроль), или те и другие одновременно (смешанный контроль).

Детальное рассмотрение механизмов химической и электрохимической коррозии показывает, что резкого различия между ними не существует. В ряде случаев возможен постепенный переход химической коррозии в электрохимическую и, наоборот, механизм коррозии металлов в растворах электролитов может иметь двойкий характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. - М., Изд-во АН СССР, 1959.
- 2 Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов, - Л., «Химия», 1973.

Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова,
г. Павлодар. Материал поступил в редакцию 19.06.2012.

Д.С. ЛУКИНОВА, Г.К. КУАНЫШКАЛИЕВА, К.М. МАГОМАДОВА,
В.В. РЫНДИН

ХИМИЯ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ ТОТТАНУДЫҢ ТЕТІКТЕРІ
D.S. LUKINOVA, G.K. KUANYSHKALIEVA, K.M. MAGOMADOVA,
V.V. RYNDIN

MECHANISMS OF CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL
CORROSION

Түйіндеме

Мақалада химия және электрхимиялық тоттанудың тетіктердің түрлері елестеткен. Химия коррозиясы электр ток өткізуі емес орталар тән. Химия коррозиясы коррозия процессінің ағулары шарттар бойынша газды коррозияны және коррозияға электролиттер емес бөледі. Электрхимиялық тоттану электролиттер, кез келген дымқыл газдың атмосферасы және топырақта аға алады. Электрхимиялық тоттану иондық өткізу қабілет болатын орталар тән.

Resume

The paper presents the types of mechanisms of chemical and electrochemical corrosion. Chemical corrosion is typical for an area, non-conducting electrical current. According to the flow of corrosion process the chemical corrosion is divided into gas corrosion and corrosion in non-electrolytes. Electrochemical corrosion can occur in electrolytes in the atmosphere of any moist gas and soil. Electrochemical corrosion is characteristic for area with ionic conductivity.