

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДОНБАССКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Н.К. КОФАНОВА

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ДЛЯ СТУДЕНТОВ ТЕХНИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Рекомендовано Министерством образования и науки Украины

АЛЧЕВСК, 2003

www.7knig.net

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ	9
1.1 Классификация коррозионных процессов	16
1.2 Оценка коррозионной стойкости металлов. Показатели коррозии.....	20
2 ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ.....	24
2.1 Виды химической коррозии. Коррозия в неэлектролитах. Газовая коррозия.	25
2.2 Термодинамика химической коррозии.....	26
2.3 Кинетика химической коррозии. Условие сплошности Пиллинга – Бедвордса. Влияние различных факторов на скорость высокотемпературной коррозии.....	27
2.4 Коррозия под действием продуктов сгорания топлива.....	36
2.5 Коррозия железа, стали, чугуна в атмосфере, содержащей CO_2 , H_2O , O_2	37
2.6 Методика решения задач.....	38
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	44
3.1 Механизм протекания электрохимической коррозии	44
3.1 Двойной электрический слой и электродные потенциалы металлов.....	47
3.3 Виды электродов.	53
3.4 Термодинамика электрохимической коррозии металлов.....	60
3.5 Кинетика электрохимической коррозии	66

3.6 Поляризация электродных процессов и ее причины.....	74
3.7 Коррозионные процессы с кислородной деполяризацией ..	80
3.8 Коррозионные процессы с водородной деполяризацией	84
3.10 Методика решения задач.....	94
3.11 Индивидуальные задания.....	97

4 КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....100

4.1 Внутренние и внешние факторы коррозии металлов.	100
4.2 Коррозионное разрушение эвтектического сплава	111
4.3 Коррозия железа под каплей воды	112
4.4 Коррозия при контакте двух металлов.....	114
4.5 Коррозия изделий, находящихся в напряженном состоянии	115
4.6 Коррозия в естественных условиях.....	117
4.7 Коррозия железа, стали и чугуна.....	120
4.8 Методика решения задач.....	124
4.9 Индивидуальные задания.....	127

5 МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ.....130

5.1 Рациональное конструирование изделий	130
5.2 Легирование металлических материалов	132
5.3 Изменение свойств коррозионной среды.....	136
5.4 Обработка коррозионной среды	140
5.5 Защита от газовой коррозии.....	143
5.6 Электрохимическая защита	148

5.7 Защитные покрытия и консервация.....	151
5.8 Конверсионные покрытия.....	157
5.9 Методика решения задач.....	162
5.10 Индивидуальные задания.....	165
СПРАВОЧНЫЙ АППАРАТ	168
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	181

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность коррозионной проблемы определяется тремя основными аспектами:

1) повышением надежности различных объектов (оборудования АЭС, самолетов, систем захоронения радиоактивных отходов, контейнеров для токсичных материалов и др.) в целях предотвращения катастроф и аварий, которые часто сопровождаются человеческими жертвами и загрязнениями окружающей среды;

2) сохранностью мировых ресурсов металлов (металлического фонда), обусловленной ограниченностью их запасов;

3) экономическим, имеющим целью уменьшение материальных потерь в результате коррозии различных машин, резервуаров, трубопроводов, мостов и др. Зачастую косвенные убытки от коррозии во много раз превышают потери за счет растворения металла. Например, замена котла или конденсатора на ТЭЦ наносит существенный ущерб всей энергосистеме, а стоимость потерянного продукта (газа, нефти и др.) из системы с прокорродированными трубами, составляет иногда значительные убытки для соответствующих отраслей промышленности.

Из 87 металлов Периодической системы Д.И.Менделеева – на сегодня 52 вовлечены в среду человеческой деятельности. Не менее 20 из них токсичны и таят серьезную опасность для живых организмов. Примерная оценка загрязнения окружающей среды токсичными металлами приведена в таблице 1.1.

Очевидно, что загрязнение среды, нарушающее экологическое равновесие, вызывает интенсификацию процессов коррозии и появление видов коррозионных разрушений, не характерных для среды с нормаль-

ным экологическим равновесием. Образуются взаимосвязанные цепочки процессов такого плана: деятельность человека → нарушение экологического равновесия → интенсивная коррозия машин и оборудования → выбросы газа, нефти, пыли, → интенсивная коррозия.

Таблица 1.1 – Оценка загрязнения окружающей среды токсичными металлами

Источники загрязнения	Токсичные металлы, тыс. т/год				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Цветная металлургия	5,31	21,1	3,6	77,3	116,2
Черная металлургия	0,07	5,9	1,2	50,3	35,0
Сжигание отходов и мусора	1,4	5,3	3,4	8,9	37,0
Всего от антропогенных источников	7,3	32,3	47,4	449,2	314,4

Результаты экономических исследований показали, что переход на новые технологии, особенно в добывающих отраслях, приведет к резкому росту ущерба от коррозии. Также внедрение новых технологий прямо связано с решением проблемы защиты от коррозии.

1 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

Без металлов немислим современный материальный уровень земной цивилизации. Металлы и их сплавы являются наиболее важными конструкционными материалами. Всюду, где эксплуатируются металлические конструкции есть вещества, которые, взаимодействуя с металлами, постепенно их разрушают: ржавление металлических конструкций (железных кровель, зданий, стальных мостов, станков и оборудования цехов) в атмосфере; ржавление наружной металлической обшивки судов в морской и речной воде; разрушение металлических баков и аппаратов растворами кислот, солей и щелочей на химических и других заводах; ржавление стальных трубопроводов в земле; окисление металлов при их нагревании и т.п. У большинства металлов в условиях их эксплуатации более устойчивым является окисленное (ионное) состояние, в которое они переходят в результате коррозии. Слово «коррозия» происходит от латинского «corrodere», что означает «разъедать».

Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Под металлами подразумеваются простые металлы и их сплавы, а также металлические изделия и конструкции. Средой, в которой происходит коррозия металлов, обычно бывают различные жидкости и газы.

Коррозия является самопроизвольным процессом разрушения металлов в отличии от не называемого коррозией преднамеренного разрушения металлов при их растворении в кислотах (с целью получения солей), в гальванических элементах (с целью получения посто-

янного электрического тока), при анодном растворении в электролизерах (с целью последующего катодного осаждения металла из раствора) и т.д.

Коррозионный процесс протекает на границе двух фаз: металл-окружающая среда, т.е. является *гетерогенным процессом* взаимодействия жидкой или газообразной среды (или их окислительных компонентов) с металлом. Коррозия металлов имеет место в большей или меньшей степени всюду, где обрабатываются металлы или эксплуатируются металлические изделия и конструкции.

Коррозия металлов – процесс самопроизвольный, всегда негативный с точки зрения промышленной практики. Потери от коррозии складываются из стоимости изготовления металлических конструкций, пришедших в негодность вследствие коррозии, из безвозвратных потерь в виде продуктов коррозии и из косвенных убытков.

Прямые затраты включают стоимость капитального и текущего ремонта машин, оборудования и коммуникаций, преждевременно вышедших из строя в результате коррозии, а также дополнительные и эксплуатационные расходы на защиту от коррозии.

К косвенным затратам – относят экономические потери из-за простоя оборудования, снижения качества продукции по причине коррозии и стоимостную оценку аварийных происшествий. Косвенные затраты могут превышать прямые в несколько раз, особенно в химической и нефтехимической отраслях, в производстве цветных металлов и т.д.

Резкий рост потерь в последние годы из-за коррозии металлов обусловлен следующими обстоятельствами:

- 1) Постоянно растет производство металлов, человечество выплавило не менее 35 млрд.т. сплавов железа, а мировой фонд в на-

стоящее время составляет около 10 млрд.т., очевидно, что значительную часть этой разницы поглотила коррозия (какая-то часть рассеяна в биосфере).

2) Существенно изменилась структура использования металла: возросла металлоемкость таких отраслей, как металлургия, химическая, целлюлозно-бумажная, где металлоконструкции эксплуатируются в средах повышенной агрессивности. Это привело не только к непропорциональному увеличению коррозионных потерь, но и к изменению характера коррозионных повреждений.

3) Возросла агрессивность атмосферы и естественных вод из-за промышленных выбросов.

4) Не дооценивается важность проблемы защиты от коррозии, на стадиях проектирования, изготовления и эксплуатации машин и аппаратов.

Экономические потери от коррозии в промышленно развитых странах достигают 3-5% национального дохода. По некоторым данным коррозия ежегодно «съедает» до 20% выплавляемого в мире металла.

Задачи и научные основы курса.

Наука о коррозии и защите металлов изучает взаимодействие металлов с коррозионной средой, устанавливает механизм этого взаимодействия и его общие закономерности.

Коррозия является процессом химического или электрохимического взаимодействия металлов с коррозионной средой. Для установления механизма и общих закономерностей этого взаимодействия и разработки методов борьбы с ним необходимо знание свойств металлов и коррозионных сред, а также основных закономерностей химиче-

ских и электрохимических процессов. Поэтому научной базой для учения о коррозии и защите металлов являются металловедение и физическая химия, в первую очередь такие ее разделы, как термодинамика и кинетика гетерогенных химических и электрохимических процессов.

Для инженера-металлурга необходимость разбираться в основах учения о коррозии и защите металлов связано со следующими обстоятельствами:

1) Устойчивость к коррозии формируется при производстве и обработке металлов и сплавов (состав, характеристика и количество примесей, структура, состояние поверхности).

2) Все процессы обработки металлов при высоких температурах (прокатка, ковка, штамповка, термообработка) сопровождаются окислением поверхности.

3) Оборудование металлургических заводов подвергается усиленному коррозионному разрушению (металлургическая арматура нагревательных печей, системы охлаждения домен и мартенов, шейки валков, блюмингов и т.д.).

Основные причины коррозии металлов.

Как указывалось, коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов и сплавов (и прочих материалов-бетоны, цементы) вследствие физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Среда, в которой происходит разрушение металлов, называется коррозионной. Химические соединения, образующиеся в результате коррозии, называются продуктами коррозии. Способность металлов сопротивляться коррозии воздушной среды называется коррозионной стойкостью.

Стандартное определение коррозии (стандарт НСО «Коррозия металлов и сплавов», терминология), – это физико-химическое взаимодействие металлов со средой, в результате которого изменяются его свойства. Это взаимодействие ведет к частичному или полному разрушению металла. Любое коррозионное воздействие, затрагивающее форму, размеры, структуру, состав или состояние поверхности металла, ведущее к нежелательному изменению свойств объекта, определяется как коррозионный эффект. Любой коррозионный процесс протекает на границе двух фаз (металл-окружающая среда), т.е. является гетерогенным.

Первопричиной коррозии металлов является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах при данных внешних условиях. Термодинамика дает исчерпывающие сведения о возможности или невозможности самопроизвольного протекания коррозионного процесса при определенных условиях.

Термодинамические потенциалы, кроме того могут быть использованы для количественной оценки движущих сил коррозионных процессов, а также для расчета скоростей этих процессов в случаях, когда имеется возможность расчета не только движущей силы, но и торможения процесса, т.к. скорость коррозионного процесса может быть представлена с помощью уравнения:

$$V_{\text{коррозии}} = \frac{\text{движущая сила процесса (ДСП)}}{\text{торможение процесса (Т)}} \quad (1.1)$$

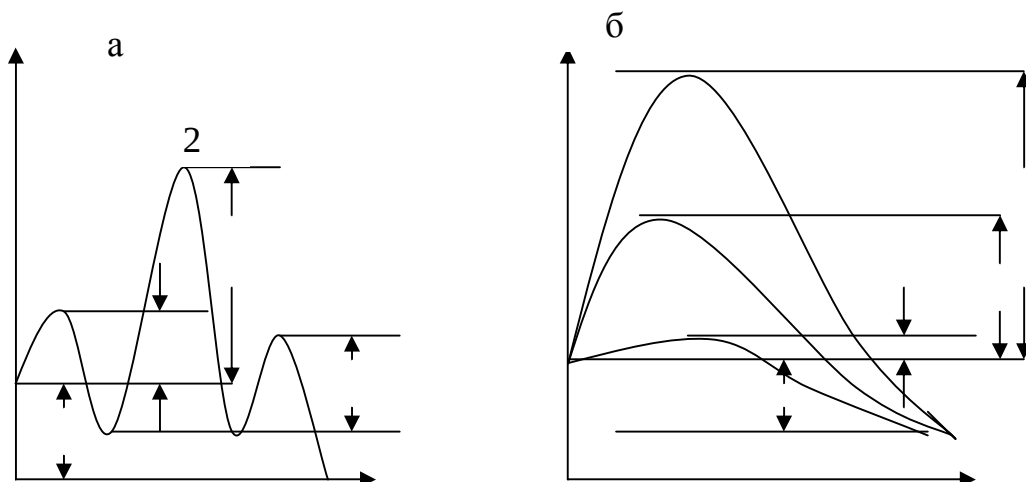
Одним из практических методов защиты металлов от коррозии является создание условий, уменьшающих или полностью исключающих возможность протекания коррозионного процесса (применение защитных газовых атмосфер, обескислороживание воды, катодная защита), которые могут быть рассчитаны с помощью термодинамики.

Однако она в большинстве случаев не дает ответа на весьма важный и с теоретической и с практической стороны вопрос: с какой скоростью будет протекать термодинамически возможный коррозионный процесс. Рассмотрением этого вопроса, а также установлением влияния различных факторов на скорость коррозии и характер коррозионного разрушения металлов занимается кинетика коррозионных процессов.

Отличительной особенностью коррозионных процессов является их сложность и многостадийность. Обычно коррозионный процесс состоит по меньшей мере из трех основных стадий:

- 1) переноса реагирующих веществ к поверхности раздела фаз - к реакционной зоне;
- 2) гетерогенной реакции;
- 3) отвода продуктов реакции из реакционной зоны

Установившаяся суммарная скорость коррозионного процесса определяется движущей силой процесса (числителем уравнения 1.1) и торможением протекания его отдельных стадий (знаменатель уравнения 1.1). Если заторможенность одной из последовательных стадий процесса значительно больше других ($T_2 \gg T_1$ и T_3), то суммарная скорость процесса определяется в основном скоростью этой заторможенной стадии (рисунок 1.1(а), стадия 2). Если коррозионный процесс состоит из ряда одновременно протекающих параллельных стадий (рисунок 1.1(б)), и заторможенность одной из них значительно меньше других ($T_1 \ll T_2$ и T_3), то суммарная скорость процесса определится в основном скоростью этой самой быстрой стадией (рисунок 1.1(б), стадия 1). Если же торможение отдельных стадий сравнимы между собой, то суммарная скорость процесса определяется протеканием этих стадий.



где а – последовательные стадии; б – параллельные стадии

Рисунок 1.1 - Схема протекания коррозионного процесса, состоящего из трех стадий.

Вполне определенные конечные скорости, с которыми протекают термодинамически возможные коррозионные процессы, обуславливаются следующими факторами:

- 1) медленностью диффузии реагентов к поверхности металлов или продуктов реакции в обратном направлении (диффузионный контроль процесса);
- 2) медленностью химической или электрохимической реакции (определяющейся их энергией активации) взаимодействия металла с коррозионной средой или ее компонентами (кинетический контроль процесса);
- 3) медленностью обеих стадий при соизмеримости их торможений (диффузионно-кинетический контроль процесса).

1.1 Классификация коррозионных процессов

По механизму протекания различают химическую, электрохимическую и биокоррозию металлов.

Химическая коррозия – взаимодействие металлов с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одной стадии (например, окисление железа при нагревании на воздухе).

Электрохимическая коррозия – взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала металла (например, ржавление стали в морской воде).

Микробиологическая коррозия – это коррозионное разрушение металлов при воздействии микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. Часто инициирование электрохимической коррозии металлов вызвано микроорганизмами. Бактерии могут вырабатывать серную, муравьиную, уксусную и другие карбоновые кислоты, деполаризовать катодные участки коррозионных микрогальванических элементов, окислять ионы металлов и ассимилировать электроны с поверхности металлов. Биоповреждениям подвержены металлические поверхности, пластмассы, смазки.

По условиям протекания коррозии, которые весьма разнообразны, различают следующие виды коррозии:

1) газовую коррозию – коррозию металлов в газах при высоких температурах (например, окисление и обезуглероживание стали при нагревании);

2) атмосферную – коррозию металлов в атмосфере воздуха, а также любого влажного газа (например, ржавление стальных конструкций в цехе или на открытом воздухе);

3) жидкостную коррозию – коррозию металлов в жидкой среде в неэлектролите (бром, расплавленная сера, органический растворитель, жидкое топливо) и в электролите (кислотная, щелочная, солевая, морская, речная коррозия, коррозия в расплавленных солях и щелочах). В зависимости от условий взаимодействия среды с металлом различают жидкостную коррозию металла при полном, неполном и переменном погружении; коррозию в неперемешиваемой (спокойной) и перемешиваемой (движущейся) коррозионной среде;

4) подземную коррозию – коррозию металлов в почвах и грунтах (например, ржавление подземных стальных трубопроводов);

5) структурную коррозию, связанную со структурной неоднородностью металла (например, ускорение коррозионного процесса в растворах H_2SO_4 и HCl катодными включениями: карбидами в стали, графитом в чугуне, интерметаллидом $CuAl_2$ в дюралюминии);

6) биокоррозию – коррозию металлов под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов (например, усиление коррозии стали в грунтах сульфат – редуционными бактериями);

7) коррозию внешним током – электрохимическую коррозию металлов под воздействием тока от внешнего источника (например, растворение стального анодного заземления станции катодной защиты подземного трубопровода);

8) коррозию блуждающим током – электрохимическую коррозию металла (например, подземного трубопровода) под воздействием блуждающего тока;

9) контактную коррозию - электрохимическую коррозию, вызванную контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите (например, коррозия в морской воде деталей из алюминиевых сплавов, находящихся в контакте с медными деталями);

10) щелевую коррозию – усиление коррозии в щелях и зазорах между металлами (например, в резьбовых и фланцевых соединениях стальных конструкций, находящихся в воде);

11) коррозию под напряжением – коррозию металлов при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений;

12) коррозионную кавитацию – разрушение металла, вызванное одновременно коррозионным и ударным воздействием внешней среды;

13) коррозию при трении (коррозионная эрозия) – разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения;

14) фреттинг-коррозию – коррозию металлов при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды.

По характеру коррозионного разрушения различают следующие виды коррозии:

1) сплошную или общую коррозию, охватывающую всю поверхность металла, находящуюся под воздействием данной коррозионной среды. Сплошная коррозия бывает:

а) равномерной, которая протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла (направленная коррозия в углеродистой стали в растворах H_2SO_4);

б) неравномерной, которая протекает с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла (направленная коррозия углеродистой стали в морской воде);

в) избирательной, при которой разрушается одна структурная составляющая сплава (графитизация чугуна) или один компонент сплава (обесцинкование латуней).

Местную коррозию, охватывающую отдельные участки поверхности металла. Местная коррозия бывает:

а) пятнами – в виде отдельных пятен (например коррозия латуни в морской воде);

б) язвами – коррозионное разрушение, имеющее вид раковины (например, коррозия стали в грунте);

в) точечной (питтинг) – в виде отдельных точечных поражений (например, коррозия аустенитной хромоникелиевой стали в морской воде);

г) сквозной, которая вызывает разрушение металла насквозь;

д) нитевидной, распространяющейся в виде нитей преимущественно под неметаллическими защитными покрытиями (например, на углеродистой стали под пленкой лака);

е) подповерхностной, начинающейся с поверхности, но преимущественно распространяющейся под поверхностью металла таким образом, что разрушение и продукты коррозии оказываются сосредоточенными в некоторых областях внутри металла; подповерхностная коррозия часто вызывает вспучивание металла и его растрескивание

(например, образование пузырей на поверхности недоброкачественно прокатанного листового металла при коррозии и травлении);

ж) межкристаллитной, распространяющейся по границам кристаллитов (зерен) металла (например, коррозия в некоторых условиях хромоникелевой стали, после ее замедленного охлаждения или нагрева);

з) ножевой – локализованная коррозия металла, имеющая вид надреза ножом в зоне сплавления сварных соединений в сильно агрессивных средах;

и) коррозионным растрескиванием – коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних механических напряжений растяжения с образованием транскристаллитных или межкристаллитных трещин;

к) коррозионной хрупкостью, приобретенной металлом в результате коррозии (например, водородное охрупчивание труб из высокопрочных сталей в условиях сероводородных нефтяных скважин).

1.2 Оценка коррозионной стойкости металлов.

Показатели коррозии

Коррозионные испытания позволяют определить влияние различных факторов (физико-химических, технологических, эксплуатационных) на скорость коррозии металлов, т.е. определить его коррозионную стойкость. Скорость коррозии зависит от множества одновременно действующих факторов, среди которых как внутренние, характеризующие природу материала, его технологию, состав и тип структуры, состояние поверхности, так и внешние, характеризующие состав агрессивной среды и условия протекания процесса (давление, темпе-

ратура, гидродинамические условия и др.). Её можно выражать различными способами.

Наиболее часто употребляемые показатели:

а) массовый показатель ($K_{\text{масс}}$) скорости коррозии представляет собой потерю массы (Δm) в единицу времени (t), отнесенную к единице поверхности (S) испытуемого образца:

$$K_{\text{масс}} = \frac{\Delta m}{t \cdot S} = \frac{m_{\text{н}} - m_{\text{к}}}{t \cdot S} \quad (1.2.1.)$$

где $m_{\text{н}}$ и $m_{\text{к}}$ – соответственно начальная и конечная масса образца. Чаще его выражают в $\text{г}/(\text{м}^2\text{сут.})$;

б) глубинный показатель (Π) скорости коррозии характеризует среднюю глубину (h) разрушения металла в единицу времени:

$$\Pi = \frac{h}{t} \quad (1.2.2.)$$

В справочной литературе его выражают в $\text{мм}/\text{год}$. Глубина разрушения может быть определена через потерю массы металла, его плотность (ρ) и площадь:

$$h = \frac{\Delta V}{S} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S}, \quad (1.2.3.)$$

где ΔV – уменьшение объема образца в результате коррозии.

Объединяя выражения (1.2.1), (1.2.2) и (1.2.3), получаем соотношение, устанавливающее связь между массовым и линейным показателями скорости коррозии:

$$\Pi = \frac{K_{\text{масс}} \cdot 365}{\rho}, \quad (1.2.4)$$

где ρ - выражено в $\text{кг}/\text{м}^3$; $K_{\text{масс}}$ – в $\text{г}/(\text{м}^2\text{сут})$; Π – в $\text{мм}/\text{год}$; 365 – число дней в году.

Если выражать ρ в $\text{г}/\text{см}^3$, то соотношение приобретет вид:

$$\Pi = \frac{K_{\text{масс}} \cdot 365}{1000 \cdot \rho}, \quad (1.2.5)$$

в) объемный показатель ($K_{\text{об.}}$) скорости коррозии используется реже. Он равен объему (V) поглощаемого или выделяемого при коррозии газа (чаще всего O_2 или H_2), отнесенному к единице поверхности металла и единице времени:

$$K_{\text{об}} = \frac{V}{S \cdot t}, \quad (1.2.6)$$

г) плотность коррозионного тока ($i_{\text{корр.}}$) используется для характеристики скорости только электрохимической коррозии:

$$i_{\text{корр.}} = K_{\text{масс}} \cdot \frac{Z}{24M} \cdot 26,8 \cdot 10^{-4}, \left[\frac{A}{\text{м}^2} \right] \quad (1.2.7)$$

где M – молярная масса металла; Z – заряд иона или число электронов, отдаваемых металлом при его окислении; $26,8 \times 10^{-4}$ – постоянная Фарадея, (А×ч)/моль×экв; 24 – число часов в сутки.

- д) по доле поверхности, занятой продуктами коррозии;
- е) по количеству коррозионных язв или точек на поверхности;
- ж) по объему, выделившегося с единицы поверхности H_2 или поглощенного O_2 ;
- з) по времени появления первого очага коррозии;
- и) по времени появления коррозионной трещины или полного разрушения образца;
- к) по величине тела коррозии.

Косвенные показатели.

- а) по изменению физико-механических свойств: времени сопоставления растяжению, сжатию, изгибу;
- б) по изменению электрического сопротивления.

Вышеприведенные показатели скорости коррозии используются, как правило, для оценки равномерной коррозии. Так, по величине глубинного показателя (П) все металлы, согласно ГОСТ 13819-68 подразделяются на группы коррозионной стойкости.

2 ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Химическая коррозия металлов протекает в коррозионных средах, не проводящих электрический ток. Она представляет собой гетерогенную окислительно-восстановительную реакцию, в которой разрушаемый металл является восстановителем и непосредственно вступает во взаимодействие с окислителем коррозионной среды. По виду агрессивной среды, в которой протекает процесс химической коррозии различают:

- а) химическую коррозию в жидкостях – неэлектролитах;
- б) химическую газовую коррозию.

Большое число металлических конструкций подвергается разрушению вследствие газовой коррозии и коррозии в жидком топливе при наличии в нем коррозионно активных составляющих. Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии металлов является газовая коррозия – коррозия металлов в газах при высоких температурах. Она имеет место при работе многих металлических деталей и аппаратов (металлической арматуры нагревательных печей, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин и т.д.) и при проведении многочисленных процессов обработки металлов при высоких давлениях (при нагреве перед прокаткой, ковкой, штамповкой, при термической обработке и т.п.)

Поведение металлов при высоких температурах может быть описано с помощью двух важных характеристик – жаростойкости и жаропрочности. **Жаростойкостью** называется способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах. **Жаропрочностью** называется способность металла сохранять

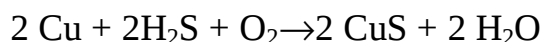
при высоких температурах достаточно высокие механические свойства: длительную прочность и сопротивление ползучести.

2.1 Виды химической коррозии. Коррозия в неэлектролитах. Газовая коррозия.

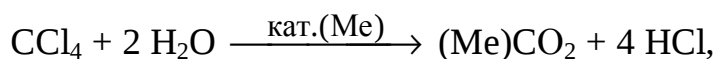
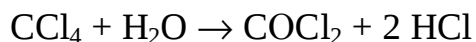
Жидкости –неэлектролиты – то неэлектропроводные коррозионные среды. К ним относят жидкости органического (спирты, бензолы, нефть, керосин и др) и неорганического (жидкий бром, расплавленная среда и др.) происхождения. Сами по себе (в чистом виде) они малоагрессивны, однако присутствие в них даже небольшого количества примесей (воды, пара, сероводорода, меркаптидов, тиоспиртов и др.) резко увеличивают их активность.

Рассмотрим несколько примеров.

Меркаптаны (R -SH), содержащиеся в нефти, вызывают коррозию Cu, Ni, Ag, Pb, Sn и других металлов с образованием меркаптидо – (SR)_n). Присутствие воды увеличивает коррозионную активность сырой нефти, содержащей тиоспирты и сероводород. Последний реагирует с Fe, Pb, Cu, Ag с образованием сульфидов.



Следы воды, содержащиеся в тетрахлориде углерода, усиливают его коррозионную активность по отношению к стали из-за образования в результате гидролиза токопроводящих компонентов (HCl) и протекания коррозии по электрохимическому механизму:



Повышение температуры коррозионной среды, наличие в ней растворенного кислорода приводит к усилению коррозии. Сера в рас-

плавленном состоянии и жидкий бром реагируют с большинством металлов с образованием соответственно их сульфидов и бромидов.

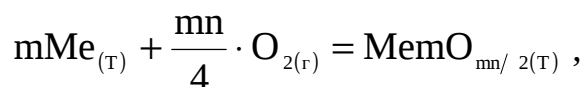
Химическая газовая коррозия.

Обычно протекает при высоких температурах в газах и парах агрессивных веществ, когда исключена возможность их конденсации на поверхности металла, и поэтому ее часто называют высокотемпературной газовой коррозией. Она имеет место в процессах термической обработки в металлургической промышленности. К коррозионным газовым агентам относятся O_2 , H_2O , CO_2 , H_2S , SO_2 , Cl_2 и другие.

Термодинамику и кинетику химической коррозии рассмотрим на её типичном примере – взаимодействии металлов с кислородом.

2.2 Термодинамика химической коррозии

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала. Наиболее важный и общий метод расчета изменения изобарно-изотермического потенциала – определение его из данных химического равновесия по уравнению изотермы химической реакции. Для наиболее распространенного процесса газовой коррозии металлов – реакции окисления металла кислородом.



протекающей при $P_1 T = \text{const}$, имеем:

$$G_T = RT \cdot 2,303 \lg \frac{I}{P_{O_2}^{mn/4}} - RT \cdot 2,303 \lg \frac{1}{(P_{O_2})_{\text{равн}}^{mn/4}} =$$

$$RT \cdot 2,303 \lg \frac{1}{P_{O_2}^{mn/4}} - RT \cdot 2,303 \lg K_p = RT \cdot 2,303 \lg \frac{1}{P_{O_2}^{mn/4}} + \Delta_R G_T^o$$

где: $\Delta_R G_T$ – изменение изобарно – изотермического потенциала; $\Delta_R G_T^\circ$ – изменение изобарно – изотермического потенциала при стандартных условиях; R – газовая постоянная; T – температура; P_{O_2} – парциальное давление кислорода, соответствующее исходному состоянию системы; K_p – константа химического равновесия; $(P_{O_2})_{\text{равн.}}$ – парциальное давление кислорода соответствующее равновесному состоянию системы (давление диссоциации оксида); m – число атомов металла в молекуле оксида; n – валентность металла; K_p – константа равновесия.

$\Delta_R G_T^\circ = - RT \ln K_p$ – стандартные изменения изобарно – изотермического потенциала $\Delta_R G_T^\circ$ при ; $P_{O_2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ (1 атм).

Из уравнения (2.2.1) следует, что реакция возможна ($\Delta G < 0$), если $P_{O_2} > (P_{O_2})_{\text{равн.}}$.

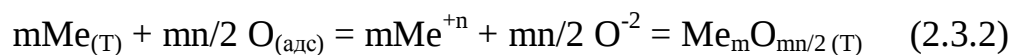
2.3 Кинетика химической коррозии. Условие сплошности Пиллинга – Бедвордса. Влияние различных факторов на скорость высокотемпературной коррозии.

Первой стадией процесса газовой коррозии металлов является адсорбция газа (например, O_2) на поверхности металла:



(здесь $Me_{(T)} / 2O \text{ (адс)}$ обозначает поверхность металла, покрытую слоем адсорбированного кислорода).

Адсорбция при наличии сродства между металлом и газом переходит в химическое взаимодействие, при котором окислитель, отнимая валентные электроны, одновременно вступает с ним в химическое соединение, являющееся продуктом коррозии:



В большинстве случаев продукты газовой коррозии образуются и остаются на металле в виде пленки. Это приводит к самоторможению коррозионного процесса, если возникающая пленка продуктов коррозии обладает защитными свойствами, т.е. способностью затруднять проникновению реагентов (металла и окислителя) друг к другу. Таким образом, жаростойкость металлов зависит от свойств образующихся пленок продуктов коррозии. Толщина пленок на металлах изменяется в широких пределах. Пленки по их толщине принято разделять на три группы:

- 1) тонкие (невидимые), толщина которых от нескольких десятых нанометров (10^{-9}м) до 40 нм (от нескольких ангстрем до $400 \text{ \AA}$);
- 2) средние, толщина от 40 нм до 500 (от 400 до $500 \text{ \AA}$);
- 3) толстые (видимые), толщина которых свыше 500 нм ($5000 \text{ \AA}$) и достигает во многих случаях значительной величины (например, окалина на стали).

Защитные свойства пленки оценивают по значению скорости окисления металла, которая устанавливается при возникновении пленки, и характеру изменения этой скорости во времени. Заметными защитными свойствами могут обладать только сплошные, т.е. покрывающие сплошным слоем всю поверхность металла. Возможность образования такой оксидной пленки определяется условием сплошности, сформулированным Пиллингом и Бедвордсом. Условие сплошности состоит в том, что молекулярный объем оксида, возникающего из металла и кислорода, должен быть больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида. В противном случае пленки оксида не хватает, чтобы покрыть сплошным слоем весь металл, в результате чего она получается рыхлой, пористой.

$$\alpha = \frac{V_{\text{окс}}}{M_{\text{ме}}} \text{ если } \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{ме}}} < 1, \text{ то пленка не может быть сплошной} \quad (2.3.3)$$

$$\text{если } \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{ме}}} > 1, \text{ то пленка является сплошной} \quad (2.3.4)$$

где $V_{\text{ок}}$ – молярный объем оксида; $V_{\text{ме}}$ – молярный объем металла.

Отношение молекулярных объемов оксида и металла, называют фактором Пиллинга – Бедвордса (α), который рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{ме}}} = \frac{M_{\text{ок}} \rho_{\text{ме}}}{m \rho_{\text{ок}} A}, \quad (2.3.5)$$

где $M_{\text{ок}}$ – молекулярная масса оксида; A – атомная масса металла; $\rho_{\text{ок}}$ – плотность оксида; $\rho_{\text{ме}}$ – плотность металла; m – число атомов металла в молекуле оксида.

Кинетика роста оксидных пленок на металле.

Чтобы оксидная пленка обладала защитными свойствами, она должна удовлетворять следующим требованиям: быть сплошной и беспористой, обладать высокой адгезией к металлу, иметь коэффициент термического расширения, близкий к таковой величине для металла, быть химически инертной к агрессивной среде, обладать высокой твердостью и износостойкостью.

Главным из перечисленных требований является условие *сплошности*, сформулированное Пиллингом и Бедвордсом: молярный объем образовавшегося оксида ($V_{\text{окс}}$) должен быть больше израсходованного на это объема металла ($V_{\text{ме}}$)

$$V_{\text{окс}} > V_{\text{ме}}, \quad (2.3.6)$$

Если $\alpha > 1$, то пленка образуется в условиях сжатия, поэтому является сплошной и может обладать защитными свойствами. Если $\alpha < 1$, то пленка в процессе своего роста испытывает растяжения, которые способствуют ее разрушению и появлению трещин. В этом случае она получается несплошной. Через несплошности кислород свободно проникает к поверхности металла.

Таблица 2.3.1 – Значения α для некоторых оксидов металлов

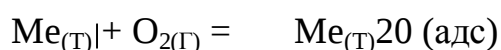
Оксид	K ₂ O	MgO	CdO	Al ₂ O ₃	PbO	ZrO ₂	NiO	Cu ₂ O	CuO
α	0,45	0,81	1,21	1,28	1,31	1,56	1,65	1,65	1,74
Оксид	FeO	Cr ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅		WO ₃		MoO ₃
α	1,77	2,07	2,09	2,14	2,61		3,35		3,45

Фактор Пиллинга – Бедвордса дает приближенную оценку защитных свойств оксидных пленок. В реальных условиях у сплошных пленок (с $\alpha > 1$) может и не быть защитных свойств, как, например у FeO, MoO₃, WO₃ и других. Поэтому ориентировочно считают, что если $1,0 < \alpha < 2,5$ – пленка сплошная, защитная. Важным условием при формировании защитной и оксидной пленки является её ориентационное соответствие металлу, т.е. максимальное сходство кристаллических решеток металла и образующегося оксида при минимальном смещении атомов.

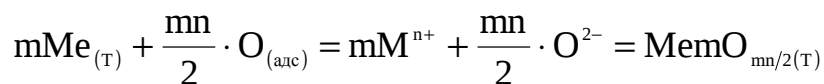
Процесс роста пористой (незащитной) пленки состоит из следующих отдельных стадий, протекающих последовательно:

а) переноса окислителя (например, кислорода) к поверхности раздела металл – газ;

б) адсорбции окислителя на поверхности металла:



в) реакции образования оксида:



Если образовавшийся оксид при данной температуре летучий и частично или полностью возгоняется, то имеет место еще одна стадия:

г) отвод продуктов коррозии из реакционной зоны.

Пленки не образующие сплошного и плотного слоя, не являются защитными, т.к. окисляющий газ может сравнительно свободно проникать через них к поверхности металла, адсорбироваться на ней и вступать с металлом в химическую реакцию, которая является наиболее заторможенной стадией процесса рисунок 2.3.1. Скорость реакции в этом случае не зависит от толщины образующейся пленки и может быть выражена следующим уравнением:

$$\frac{dh}{dt} = K_c \cdot C, \quad (2.3.7)$$

где h – толщина образующейся пленки; t – время окисления металла; K_c – константа скорости химической реакции; C – концентрация окислителя на поверхности металла, не зависящая от времени, благодаря очень большой легкости адсорбции.

$$dh = K_c \cdot c dt, \quad \int dh = K_c \cdot c \int dt$$

Найдем зависимость толщины пленки от времени:

$$h = K_c t + \text{const} = K_c t + c_1,$$

В большинстве случаев $c_1 = 0$, взяв неопределенный интервал получаем уравнение прямой:

$$h = K_1 t, \quad (2.3.8)$$

Линейный закон роста оксидной пленки имеет место при окислении в воздухе и кислороде металлов, оксиды которых не удовлетворяют условию сплошности (это щелочные или щелочно-земельные металлы) или летучи и частично возгоняются при высоких температу-

рах, что делает их пористыми (например, вольфрам, молибден) (рисунок 2.3.2., кривая 1).

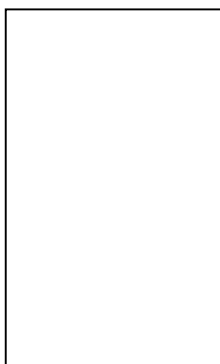


Рисунок 2.3.1 – Схема процесса образования пористой оксидной пленки на металле.

При образовании защитной пленки продуктов коррозии и диффузионном механизме переноса в ней, например, кислорода, наблюдается самоторможение процесса во времени:

$$\frac{dh}{dt} = K_d \cdot \frac{C_0 - C}{h}, \quad (2.3.9)$$

где K_d – коэффициент диффузии кислорода в пленке; C_0 – концентрация кислорода на внешней поверхности оксидной пленки; C – концентрация кислорода на внутренней поверхности оксидной пленки.

При интегрировании для чистого диффузионного контроля процесса ($C=0$) имеем параболический закон роста пленки:

$$h^2 = K_2 \cdot t, \quad (2.3.10)$$

(Рисунок 2.3.2 кривая 2). Для смешанного диффузионно-кинетического контроля процесса, приравнявая для установившегося режима правые части уравнений

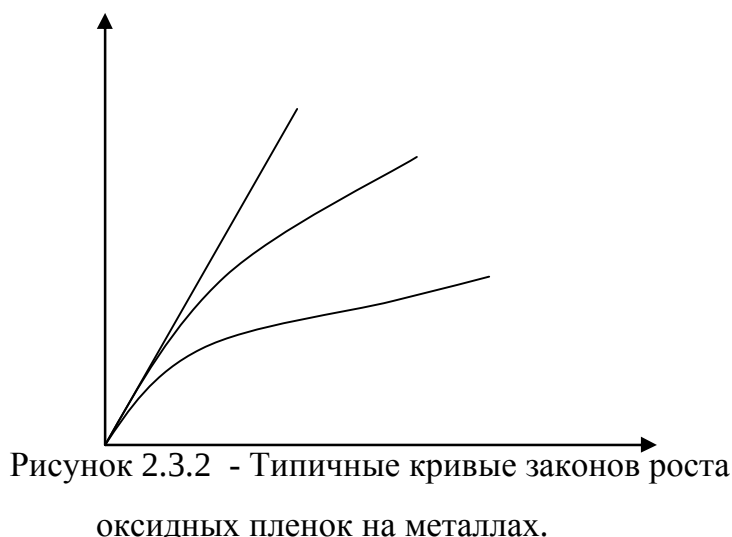
$$\frac{dh}{dt} = K_c \cdot C \quad \text{и} \quad \frac{dh}{dt} = K_d \cdot \frac{C_0 - C}{h}$$

и подставив это значение в $\frac{dh}{dt} = K_c \cdot C$, интегрируем и разделив все члены уравнения на произведение $K_c K_d$ получаем *квадратное уравнение*:

$$\frac{h^2}{2K_d} + \frac{h}{K_c} = C_0 \cdot t + \text{const}, \text{ если const}=0, \text{ то}$$

$$\frac{h^2}{2K_d} + \frac{h}{K_c} = C_0 \cdot t, \quad (2.3.11)$$

(Рисунок 2.3.2 кривая 3). Рост сплошной пленки сопровождается самоторможением процесса, т.е. уменьшением скорости коррозии по мере утолщения пленки. Процесс роста сплошной оксидной пленки состоит из следующих отдельных стадий, протекающих последовательно и параллельно (рисунок 2.3.3



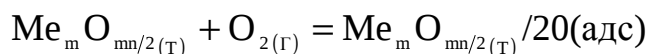
а) перехода металла в форме ионов и электронов из металлической формы в оксид:



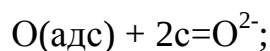
б) перемещение ионов Me^{n+} и электронов в слое оксида $\text{Me}_m \text{O}_{mn/2}$;

в) переноса кислорода с поверхности раздела оксидная пленка – газ (например, воздух);

г) адсорбции кислорода на поверхности оксидной пленки:

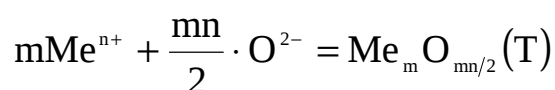


д) ионизации адсорбированного кислорода:



с) перемещении ионов O^{2-} в слое оксида $\text{Me}_T \text{O}_{mT/2}$;

ж) реакции образования оксида:



В этом сложном процессе стадии «б» и «е» протекают параллельно. Таким образом, если одна из этих стадий протекает значительно быстрее другой, то второй стадией можно пренебречь. Все остальные стадии процесса окисления металла протекают последовательно и взаимозависимы.

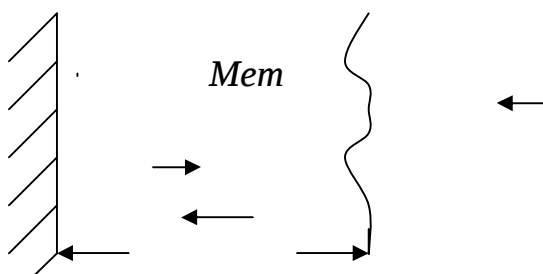


Рисунок 2.3.2 - Схема процесса образования сплошной оксидной пленки на металле.

Установившаяся суммарная скорость обычно определяется скоростью самой заторможенной стадии или иногда скоростями двух, наиболее заторможенных стадий.

Влияние различных факторов на скорость химической коррозии

Температура очень сильно влияет на скорость процессов химической, в том числе и газовой коррозии металлов. С повышением температуры процессы окисления металлов протекают значительно быстрее, несмотря на уменьшение их термодинамической возможности. Характер влияния температуры на скорость окисления металлов определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции (при кинетическом контроле процесса окисления металлов) или коэффициента диффузии (при диффузионном контроле процесса), которые выражаются одним и тем же экспоненциальным законом:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.3.12)$$

где K - константа скорости химической реакции или коэффициент диффузии; A – постоянная, равная K при $1/T=0$; Q – энергия (теплота) активации химической реакции или диффузии; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; e – основание натурального логарифма.

Опыты показали, что приведенное соотношение между скоростью газовой коррозии и температурой может быть осложнено или нарушено, если с изменением температуры изменяется структура или другие свойства металла или образующейся на нем пленки.

С повышением парциального давления кислорода скорость окисления ряда металлов при высокой температуре увеличивается, а затем при достижении некоторого критического значения резко уменьшается и остается достаточно низкой в широком диапазоне давлений. Наблюдаемое явление получило название высокотемпературной пассивации. Пассивное состояние металла объясняется образованием на поверхности совершенной по структуре оксидной пленки.

На скорость газовой коррозии влияют и такие факторы, как состав, скорость движения газовой среды, время её контакта, режим нагрева.

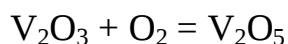
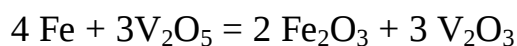
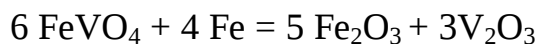
При повышенных температурах многие металлы, кроме кислорода, реагируют с H_2O , CO_2 , SO_2 , Cl_2 . Скорость окисления Fe, Co, Ni при 900°C возрастает в ряду $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$. При этом сами металлы по величине скорости коррозии в атмосфере этих реагентов располагаются в возрастающий ряд: $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Fe}$.

2.4 Коррозия под действием продуктов сгорания топлива

Продукты сгорания топлива (угля, мазута и др.) в большинстве случаев содержат значительные количества соединений серы и ванадия. Под действием соединений серы железоуглеродистые сплавы подвергаются межкристаллитной коррозии из-за большого числа дефектов в кристаллических решетках сульфидов по сравнению с решетками оксидов, что приводит в свою очередь к интенсификации диффузионных процессов. При сжигании дешевого загрязненного ванадием жидкого топлива образуется легкоплавкий V_2O_5 , который взаимодействуя с различными оксидами железа, хрома, никеля разрушает защитные оксидные пленки.

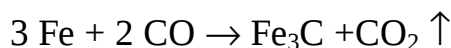


При этом он активно участвует в процессе окисления металла:



Как видно из уравнений реакций, сам V_2O_5 практически не расходуется в процессе окисления железа. С повышением содержания в

продуктах сгорания топлива оксида углерода (II) заметно снижается скорость газовой коррозии углеродистых и низколегированных сталей, однако при очень высоких его концентрациях возможно науглероживание поверхности:

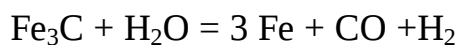
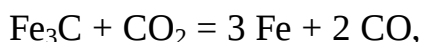
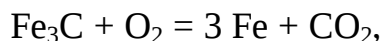


Науглероживание поверхности стали происходит и при нагревании ее в атмосфере углеводородов.

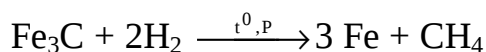
2.5 Коррозия железа, стали, чугуна в атмосфере, содержащей CO_2 , H_2O , O_2

При нагревании железа и сталей на их поверхности образуется окалина, имеющая сплошное строение. В случае чугуна происходит внутреннее селективное окисление с образованием окалины на границах зерен кристаллитов и на поверхности включений графита. Из-за большего объема образующихся оксидов компонентов чугуна размеры детали увеличиваются, а ее прочность снижается.

В стали и чугуне наряду с окислением железа происходит взаимодействие карбида железа с кислородосодержащими реагентами:



При этом их поверхностный слой обедняется углеродом (так называемое обезуглероживание), что ухудшает их механические и антикоррозионные свойства. Обезуглероживание может происходить и в атмосфере, содержащей водород:



Этот вид газовой коррозии называют водородной. Здесь наряду с обезуглероживанием одновременно происходит наводороживание –

проникновение атомарного водорода в материал и последующее в нем растворение. Наводороживание металлов резко уменьшает их пластичность.

Коррозии под действием хлора и хлороводорода подвержены практически все металлы. Реакции их взаимодействия имеют экзотермический характер, при этом скорость отвода теплоты бывает ниже скорости реакции, из-за чего металлы «горят» в атмосфере хлора. Наиболее стойки к нему никель, свинец, хромоникелевые стали.

Для защиты от газовой коррозии применяют жаростойкое легирование (например, хромом, алюминием, кремнием), защитные покрытия (главным образом, металлические термодиффузионные покрытия алюминием, хромом, кремнием и жаростойкие эмали), а также различные защитные атмосферы (Ar , N_2 , $\text{N}_2 - \text{CO}_2$, $\text{N}_2 - \text{H}_2$).

2.6 Методика решения задач

Пример 1.

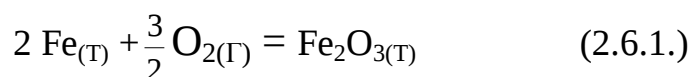
Определить термодинамическую возможность коррозии железа при температурах 273К, 293К, 313К, 333К, 353К, 373К.

Продуктом коррозии является Fe_2O_3 .

Построить график зависимости изменения энергии Гиббса от температуры и сделать вывод о влиянии температуры на термодинамическую возможность коррозии. Оценить возможность коррозии в изученном интервале температур.

Решение

Так как продукт коррозии Fe_2O_3 – это вариант химической коррозии:



Термодинамическую возможность процесса определяем по знаку энергии Гиббса (ΔG).

Энергию Гиббса находим, используя уравнение Гельмгольца-Гиббса.

$$\Delta_R G_T^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0,$$

где: $\Delta_R G^0$ - энергия Гиббса; $\Delta_R H^0$ – стандартное изменение энтальпии реакции; $\Delta_R S^0$ – стандартное изменение энтропии реакции.

$\Delta_R H^0$ вычисляем, используя следствие из закона Гесса, согласно которому:

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta_\beta H_{\text{прод.}}^0 - \sum \Delta_\beta H_{\text{исх.в-в}}^0$$

Значения $\Delta_\beta H_{\text{прод.}}^0$ и $\Delta_\beta H_{\text{исх.в-в}}^0$ берем из таблицы термодинамических характеристик веществ:

$$\Delta_f H_{Fe_2O_3}^0 = -822,16 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \quad \Delta_f H_{Fe}^0 = 0; \quad \Delta_f H_{O_2}^0 = 0$$

Для реакции (2.6.1.) $\Delta_r H^0 = -822,16$ кДж.

Находим изменение энтропии также используя табличные данные термодинамических характеристик веществ:

$$\Delta_r S^0 = \sum S_{\text{прод.}}^0 - \sum S_{\text{исх.в-в}}^0;$$

$$\Delta_r S^0 = S_{Fe_2O_3}^0 - 2S_{Fe(T)}^0 - \frac{3}{2}S_{O_{2(г)}}^0;$$

$$S_{Fe_2O_3}^0 = 87,45 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \quad S_{Fe}^0 = 27,15 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$S_{O_2}^0 = 205,04 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta_r S^0 = 87,45 - 2 \times 27,15 - 205,04 = -171,89 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = -0,172 \frac{\text{кДж}}{\text{К}}$$

Определяем $\Delta_r G^0$ реакции для каждой из заданных по условию температур:

$$\Delta_r G_{273}^0 = -822,16 - 273(-0,172) = -775,20 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r G^0_{293} = -822,16 - 293(-0,172) = -771,74 \text{ кДж},$$

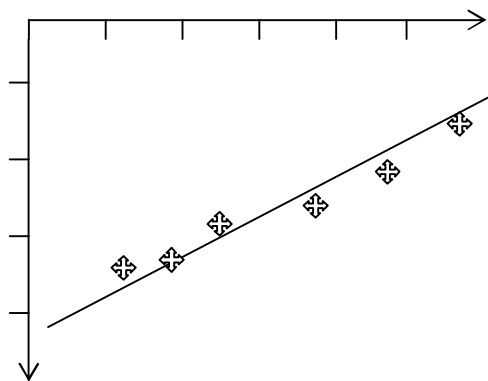
$$\Delta_r G^0_{313} = -822,16 - 313(-0,172) = -768,32 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r G^0_{333} = -822,16 - 333(-0,172) = -764,88 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r G^0_{353} = -822,16 - 353(-0,172) = -761,44 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r G^0_{373} = -822,16 - 373(-0,172) = -758,00 \text{ кДж}.$$

По полученным данным строим график зависимости $\Delta G = f(T)$



Вывод: так как в рассмотренном диапазоне температур $\Delta_r G < 0$, то процесс химической коррозии термодинамически возможен. С повышением температуры $\Delta_r G$ увеличивается, следовательно термодинамическая возможность коррозии уменьшается.

Пример 2.

Оценить защитные свойства оксидной пленки данного металла:

Металл – Fe; Оксид металла – Fe_2O_3 .

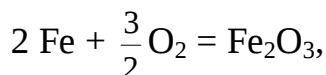
Решение

Оксидная пленка может быть сплошной только при условии (согласно фактору Пиллинга-Бедвордса), что молекулярный объем оксида $V_{\text{окс.}}$ больше молекулярного объема металла $V_{\text{мет.}}$. С другой стороны, если $\frac{V_{\text{окс.}}}{V_{\text{мет.}}} > 2,5$, пленка не может обладать высокими защитными свойствами вследствие значительных внутренних напряжений.

Ориентировочно считают, что достаточно хорошими защитными свойствами могут обладать оксидные пленки на металлах при соблюдении условия:

$$\alpha = \frac{V_{\text{окс.}}}{V_{\text{ме}}} = \frac{M \cdot \rho_{\text{ме}}}{\rho_{\text{окс}} \cdot n \cdot A},$$

где: α - фактор Пиллинга – Бедвордса; $V_{\text{окс.}}$, $V_{\text{ме}}$ – молекулярные объемы оксида и металла; M – молекулярная масса оксида; A – атомная масса металла; n – число атомов металла в молекуле оксида; $\rho_{\text{ме}}$, $\rho_{\text{окс}}$ – плотности металла и оксида.



Из таблицы берем плотности металла и оксида:

$$\rho_{\text{Fe}} = 7,85 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,24 \text{ г/см}^3; \quad M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 160 \text{ г/моль};$$

$$A_{\text{Fe}} = 56 \text{ г/моль}; \quad \alpha = \frac{V_{\text{окс.}}}{V_{\text{ме}}} = \frac{160 \cdot 7,85}{5,24 \cdot 2 \cdot 56} = 2,14$$

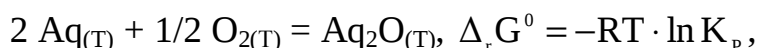
Полученное значение фактора Пиллинга-Бедвордса показывает, что оксидная пленка обладает хорошими защитными свойствами, т.к значение α находится в интервале: $1 < \frac{V_{\text{окс.}}}{V_{\text{ме}}} < 2,5$.

Пример 3.

Рассчитайте значение парциального давления кислорода, ниже которого химическая коррозия серебра с образованием Ag_2O невозможна ($\Delta G^0_{\text{Ag}_2\text{O}_3} = -10,90 \text{ кДж/моль}$). Будет ли окисляться серебро, если парциальное давление кислорода в воздухе составляет 0,21 атм?

Решение.

Коррозия серебра протекает по реакции:



$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}}, \lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{8,315 \cdot 2,303 \cdot T};$$

$$\lg K_p = \frac{10,90 \cdot 10^3}{8,315 \cdot 2,303 \cdot 298} = 1,91 \quad K_p = 10^{1,91} = 81,3.$$

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_p^2} = \frac{1}{81,3^2} = 0,0015 \text{ атм.} = 15,53 \text{ Па.}$$

Парциальное давление кислорода ниже которого невозможна коррозия составит $1,5 \cdot 10^{-4}$ атм. Серебро будет окисляться в воздухе при $P_{O_2} = 0,21$ атм., так как давление O_2 в атмосфере намного больше необходимого давления O_2 для коррозии серебра.

Индивидуальные задания

1) Определить термодинамическую возможность данного металла при $T=273 \text{ К, } 293 \text{ К, } 313 \text{ К, } 333 \text{ К}$. Построить график зависимости изменения энергии Гиббса от температуры и сделать вывод о влиянии температуры на термодинамическую возможность коррозии в изученном интервале температур.

Металл	Продукт коррозии
Хром	Cr_2O_3
Бериллий	BeO
Серебро	Ag_2O
Вольфрам	WO_3
Кадмий	CdO
Железо	FeO
Медь	Cu_2O
Магний	MgO_2
Марганец	MnO_2
Свинец	PbO
Барий	BaO

2) Оценить защитные свойства данного металла.

Металл	Плотность, г/см ³	Оксиды	Плотность, г/см ³
Алюминий	2,7	Al ₂ O ₃	3.8
Кальций	1,54	CaO	3.35
Хром	7,19	Cr ₂ O ₃	5.2
Медь	8,96	CuO	6.4
Железо	7,85	Fe ₃ O ₄	5.4
Марганец	7,4	MnO	5.45
Бериллий	1,85	BeO	3.03
Молибден	10,2	MoO ₃	4.6
Свинец	11,34	PbO	9.5
Вольфрам	19,3	WO ₃	7.0
Тантал	16,6	Ta ₂ O ₅	8.76

3) Рассчитайте значение парциального давления кислорода, ниже которого химическая коррозия меди с образованием СиО невозможна.

$$(\Delta_f G_{\text{СиО}}^0 = - 129,46 \text{ кДж/моль}) \text{ при } T = 298\text{K}.$$

4) Рассчитайте значение парциального давления кислорода, ниже которого химическая коррозия железа с образованием FeO невозможна.

$$\Delta_f G_{\text{FeO}} = - 244,3 \text{ кДж/моль}) \text{ при } T = 298\text{K}.$$

5) Рассчитайте значение парциального давления кислорода ниже которого химическая коррозия свинца невозможна.

$$(\Delta_f G_{\text{PbO}} = -188,5 \text{ кДж/моль}) \text{ при } T = 298\text{K}.$$

Будет ли окисляться свинец, если парциальное давление кислорода в воздухе составляет 0,21 атм.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

3.1 Механизм протекания электрохимической коррозии

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие электрохимического воздействия их с окружающей электролитически проводящей средой, при которой ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от величины электродного потенциала металла. Этот тип коррозии более распространен. Он имеет место при взаимодействии металлов с жидкими электролитами (водой, водными растворами солей, кислот и щелочей, расплавленными солями и щелочами), и является гетерогенной электрохимической реакцией электролитов с металлами.

Причиной ее возникновения является химическая, энергетическая и другие виды неоднородности поверхности любого металла или сплава, т.е. разделение на катодные и анодные участки. Последние, имея очень малые размеры и чередуясь друг с другом, в токопроводящей среде представляют собой совокупность огромного числа короткозамкнутых микрогальванических элементов, поэтому электрохимическую коррозию часто называют гальванической коррозией. Выделяют три основные причины, создающие неоднородность в системе металл – электролит, а следовательно, и возникновение коррозионных микроэлементов:

1) Неоднородность металлической фазы (неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и др.);

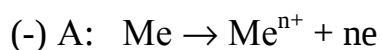
2) Неоднородность жидкой фазы (различная концентрация в электролите ионов данного металла и растворенного кислорода на отдельных участках контакта фаз, разница в pH отдельных зон объема электролита и др.);

3) Неоднородность наложения внешних условий (неоднородная температура отдельных участков поверхности металла, различный уровень механических напряжений в одной и той же детали и др.).

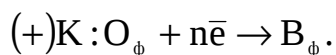
В системах возможно возникновение не только микрокоррозионных, но и макрокоррозионных гальванических элементов. Например, при контакте с электролитом двух соприкасающихся друг с другом деталей, изготовленных из металлов различной активности (контактная коррозия).

Механизм электролитической коррозии сводится к функционированию этих макро – и микрокоррозионных элементов. Поэтому процессы электрохимической коррозии аналогичны процессам, протекающим в химических источниках тока. Основное отличие от них – это отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а перемещаются внутри его анодных участков к катодным. Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно – протекающих на поверхности металла реакций:

а) анодной «А» (сопровождающейся окислением металла «Ме» на его анодных участках):

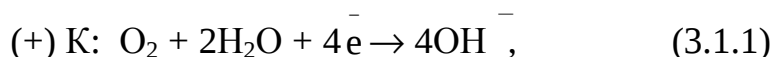


б) катодной «К», (сопровождающейся восстановлением окислителя «О_ф» на его катодных участках с образованием его восстановленной формы «В_ф»);

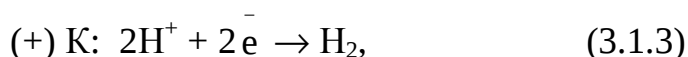
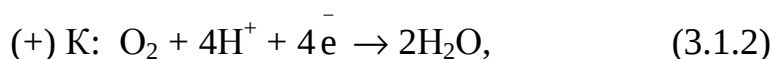


Окислители, восстанавливающиеся на катодных участках называются деполяризаторами. Наиболее часто встречающимися деполяризаторами являются молекулы O_2 , Cl_2 , ионы H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- др. Основными катодными реакциями при электрохимической коррозии металлов и сплавов являются:

В нейтральной и щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$)



в кислотной среде ($\text{pH} < 7$)

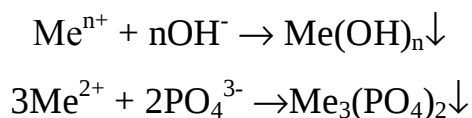


Коррозия с участием молекул кислорода (катодные реакции (3.1.1), (3.1.2)), сопровождающиеся его ионизацией называется коррозией с поглощением кислорода или коррозией с кислородной деполяризацией. С кислородной деполяризацией протекают следующие виды электрохимической коррозии: атмосферная в воде (пресной, морской), в растворах солей, и в аэрированных растворах органических кислот, подземная и др.

Коррозия с участием ионов водорода, сопровождающаяся его восстановлением, называется коррозией с выделением водорода, или коррозией с водородной деполяризацией, (катодная реакция 3.1.3).

При электрохимической коррозии происходит перемещение ионов в электролите и электронов внутри металла. Все это первичные процессы. Кроме них в процессе электрохимической коррозии проте-

кают еще и вторичные процессы – процессы химического взаимодействия продуктов первичных процессов друг с другом, с электролитом, с растворимыми в нем газами с образованием вторичных продуктов, например, труднорастворимых гидроксидов, фосфатов металлов и др.:



Труднорастворимые вторичные продукты затрудняют доступ электролита к поверхности металла и тем самым снижают скорость электрохимической коррозии.

3.1 Двойной электрический слой и электродные потенциалы металлов

При погружении металлов в электролит в результате взаимодействия между ними возникает разность электрических потенциалов, что связано с образованием двойного электрического слоя, то есть несимметричного распределения заряженных частиц у границы раздела фаз. Причинами возникновения этого скачка потенциала между металлом и электролитом является:

1) переход заряженных частиц (катионов) из одной фазы в другую (рисунок 3.2.1, а и б) из металла в электролит или наоборот с образованием двойного электрического слоя в пределах этих двух фаз:



Рисунок 3.2.1 – Схема строения двойного электрического слоя.

2) избирательная адсорбция на поверхности металла частиц из жидкой фазы – ионов (например Cl^-) или полярных молекул (например H_2O) и появление противоположного заряда в ближайшем слое электролита с образованием двойного электрического слоя в пределах одной (жидкой) фазы рисунок 3.2.2. (в,г):



Рисунок 3.2.2 – Схема строения двойного электрического слоя.

3) образование двойного слоя, обусловленного обеими причинами, т.е адсорбционно – ионного скачка потенциала (например, при адсорбции анионов, или при адсорбции поляризуемых молекул или атомов, например, кислорода) на поверхности металла в условиях на-

личия перехода катионов из металла в электролит или из электролита в металл рисунок 3.2.3 (д,е).

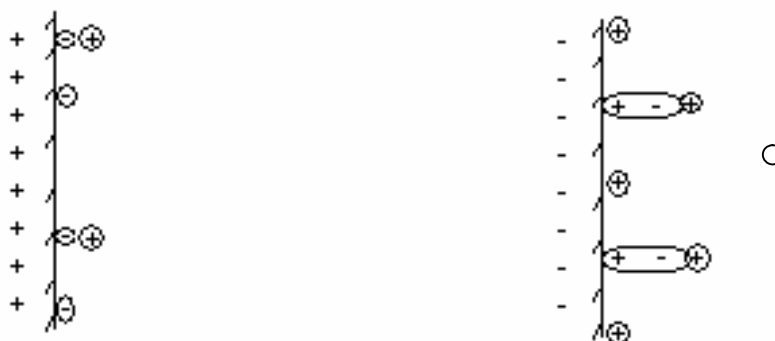
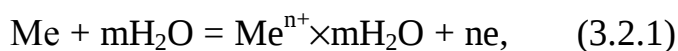


Рисунок 3.2.3 – Схема строения двойного электрического слоя.

Как известно из физической химии, скачок потенциала между двумя фазами не может быть измерен, но можно измерить электродвижущую силу элемента, составленного из исследуемого раствора (например, Me в электролите) и электрода, потенциал которого условно принят за нуль (стандартного водородного электрода). Эту ЭДС принято называть электродным потенциалом металла.

Если при взаимодействии металла с электролитом (водным раствором) фазовую границу пересекают только ионы металла, то протекают два процесса:

1) переход этих ионов из металла в раствор с образованием гидратированных ионов (окислительный или анодный процесс), скорость которого, измеряемая числом ионов, переходящих из фазы в фазу в единицу времени, может быть выражена через соответствующий ток $\vec{I}$:



2) разряд этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла (восстановительный или катодный про-

цесс), скорость которого также может быть выражена через соответствующий ток $\vec{I}$.



Какой из этих процессов преобладает, определяется уровнем потенциальной энергии катионов в узлах кристаллической решетки металла Π_{Me} и в растворе $\Pi_{\text{р}}$. Если $\Pi_{\text{Me}} > \Pi_{\text{р}}$, то $\vec{I} > \overleftarrow{I}$, т.е. преобладает анодный процесс – переход ионов металла в раствор (рисунок 3.2.1, а), суммарная скорость которого равна $I_{\text{а}} = \vec{I} - \overleftarrow{I}$, если $\Pi_{\text{р}} > \Pi_{\text{Me}}$, то $\overleftarrow{I} > \vec{I}$, т.е. преобладает катодный процесс – разряд ионов металла из раствора (рисунок 3.2.1, б), $I_{\text{к}} = \overleftarrow{I} - \vec{I}$. Образующийся двойной электрический слой затрудняет протекание прямого процесса и облегчает протекание обратного. Когда потенциал в нем достигает значения, при котором энергетический уровень ионов в металле и растворе становится одинаковым, т.е. $\Pi_{\text{Me}} = \Pi_{\text{р}}$ (что наступает довольно быстро), устанавливается динамическое равновесие, при котором скорости анодного и катодного процессов равны $\vec{I} = \overleftarrow{I} = I_0$, где I_0 – ток обмена, обусловленный постоянно протекающим обменом ионами между металлами и раствором.

Обратимые и необратимые электродные потенциалы металлов.

При погружении металлов в электролиты возможно появление электродных потенциалов двух родов: обратимых и необратимых.

Обратимый электродный потенциал металла $(\varphi_{\text{Me}})_{\text{обр}}$ устанавливается, когда в процессе обмена, определяющего потенциал металла в электролите, участвуют только ионы данного металла, т.е. ко-

гда металл находится в равновесии с собственными ионами в электролите. В этом случае скорости анодного и катодного процессов равны ($\vec{I} = \overleftarrow{I}$) и потери массы (веса) металла нет ($\Delta m_e = 0$), т.е. коррозии (растворения) металла не происходит (рисунок 3.2.1 (а)). Обратимый электродный потенциал металла $(\varphi_{Me})_{обр}$ можно не только измерить, но и рассчитать по термодинамическому уравнению Нернста.

$$(\varphi_{Me})_{обр} = (\varphi_{Me})_{обр}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

Необратимый электродный потенциал (j_{Me}) устанавливается, когда в процессе обмена, определяющего потенциал металла в электролите, участвуют не только ионы данного металла, но и другие ионы или атомы, причем анодный процесс осуществляется в основном ионами металла ($\vec{I}_1 \neq \overleftarrow{I}_1$), а катодный – другими ионами ($\overleftarrow{I}_2 \neq \overleftarrow{I}_2$), например водородными (рисунок 3.2.1, (б)). Эти потенциалы не подчиняются уравнению Нернста и поэтому не могут быть по нему рассчитаны, а определяются только опытным путем. Устойчивое во времени значение необратимого электродного потенциала металла, соответствующее равенству сумм скоростей анодного и катодного процессов, называется **стационарным потенциалом металла**. При этом значении потенциала, имеет место равенство:

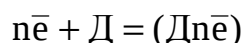
$$\vec{I}_1 + \vec{I}_2 = \overleftarrow{I}_1 + \overleftarrow{I}_2,$$

но в отличие от предыдущего случая $m_{Me} \neq 0$, т.е. происходит электрохимическое растворение (коррозия) металла, т.к. $\vec{I}_1 \neq \overleftarrow{I}_1$. Отсюда следует, что скорости анодных и катодных процессов сильно влияют на величину стационарных необратимых электродных потенциалов и скорости электрохимической коррозии. Таким образом, при

установлении на металле необратимого электродного потенциала происходит электрохимическое растворение металла, состоящее из двух электродных процессов:

1) анодного процесса – образования гидратированных ионов металла в электролите и электронов на поверхности металла в соответствии с уравнением реакции;

2) катодного процесса – ассимиляции электронов какими либо ионами (кроме ионов данного металла) или молекулами раствора (деполяризаторами Д), способными к восстановлению по реакции:



Способность иона посылать свои ионы в раствор характеризуются количественно значением обратимого потенциала металла в данных условиях, т.е. $(\varphi_{Me})_{обр} = (\varphi_a)_{обр}$. Способность данного деполяризатор (Д) восстанавливаться, т.е. осуществлять катодный процесс ассимиляции электронов, характеризуется количественно значением обратимого потенциала данной катодной окислительно – восстановительной реакции $(j_k)_{обр}$.

К необратимым электродным потенциалам относятся потенциалы многих металлов в растворе собственных ионов (Fe, Al, Mg, Cr, Ti и др.), которые не подчиняются уравнению Нернста, и потенциалы всех металлов в растворах чужеродных ионов (H_2O , NaCl, H_2SO_4 и др.), в которых в большинстве практических случаев они находятся.

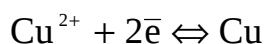
Величина необратимых электродных потенциалов металлов определяется как внутренними, связанными с самим металлом, (природа металла, физико-химическое состояние, структура, присутствие на поверхности пленок адсорбированных веществ и т.д.), так и внешними, связанными с электролитом и физическими условиями (химиче-

ская природа растворителя, природа и концентрация ионов в растворе, температура, давление и т.д) факторами.

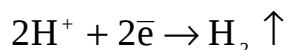
3.3 Виды электродов.

Различают обратимые и необратимые электроды. При изменении направления электрического тока во внешней цепи на обратимых электродах протекают противоположно направленные процессы, на необратимых – различные процессы.

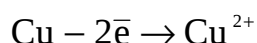
Примером обратимого электрода служит медь, находящаяся в растворе, содержащем Cu^{2+} . Электродный процесс проходит либо в прямом, либо в обратном направлениях



Медь, находящаяся в растворе кислоты, является уже примером необратимого электрода. В этом случае в зависимости от направления тока во внешней цепи на электроде происходит восстановление ионов водорода



либо окисление атомов меди:



В зависимости от свойств веществ и заряженных частиц, участвующих в электрохимических процессах и характера равновесий обратимые электроды классифицируются на: электроды первого и второго рода, окислительно-восстановительные и ионообменные. Электроды первого рода представляют собой металл или неметалл, помещенный в раствор соли, содержащей собственные ионы. Примерами служат цинковый и селеновый электроды



с соответствующими значениями электродных потенциалов:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \text{ и } \varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}$$

Согласно уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (3.3.1)$$

$$\varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = \varphi_{\text{Se}/\text{Se}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Se}^{2-}}, \quad (3.3.2)$$

Потенциалы цинкового и селенового электродов зависят от активностей собственных ионов в растворе, поэтому первый называют обратимым относительно катионов, второй – обратимым относительно анионов.

Газовые электроды (водородный, кислородный, хлорный и др.) относятся к электродам первого рода. Они могут быть обратимыми относительно катионов (водородный электрод) или анионов (кислородный, хлорный). Все они устроены подобным образом: это металл, находящийся в одновременном контакте с газом и раствором, содержащем ионы этого газа.

1) Водородный электрод:



Электродный процесс:



Уравнение Нернста:

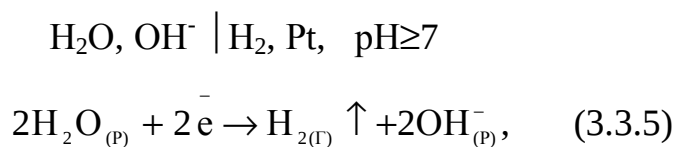
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}, \quad (3.3.4)$$

Для расчета электродного потенциала:

$$\text{а) } T=298\text{K}, \quad \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0,059\text{pH} - 0,0295 \lg P_{\text{H}_2}$$

$$\text{б) } T=298\text{K} \text{ и } P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1, \quad \varphi_{2\text{H}_2/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}$$

2) Водородный электрод:



Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}, \quad (3.3.6)$$

Для расчета электродного потенциала:

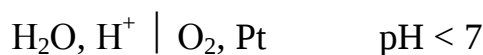
а) $T = 298\text{K}$

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-}^0 - 0,0295 \lg P_{\text{H}_2} + 0,828,$$

б) $T = 298\text{K}, P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1$

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-} = -0,0828 - 0,059\text{pH} + 0,828 = -0,059\text{pH}$$

3) Кислородный электрод.



Электродный процесс:



По уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (3.3.8)$$

Для расчета электродного потенциала:

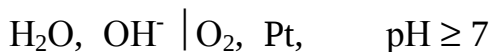
а) $T = 298\text{K}$

$$\varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059\text{pH} + 0,01471 \lg P_{\text{O}_2}$$

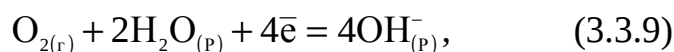
б) $T = 298\text{K}, P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1$

$$\varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} = 1,229 - 0,059\text{pH}$$

4) Кислородный электрод



Электродный процесс



Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = \varphi^0_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad (3.3.10)$$

Для расчета электродного потенциала:

а) $T=298 \text{ K}$

$$\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = \varphi^0_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} - 0,059\text{pH} + 0,0147P_{\text{O}_2} + 0,828$$

$$\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = 0,401 - 0,059\text{pH} + 0,828 = 1,229 - 0,059\text{pH}$$

Потенциалы водородного и кислородного электродов зависят от относительных парциальных давлений соответствующих газов и pH раствора.

а) потенциал водородного электрода принимает более отрицательные значения с увеличением парциального давления водорода и pH раствора. При этом:

$$\varphi^0_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-} = \varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,059 \lg K_{\text{H}^-} \quad (3.3.11)$$

б) потенциал кислородного электрода растет с увеличением парциального давления кислорода и уменьшением pH раствора. При этом:

$$\varphi^0_{\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = \varphi^0_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O} / 4\text{OH}^-} - 0,059 \lg K_{\text{w}}, \quad (3.3.12)$$

где $K_{\text{w}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ — ионное произведение воды, равное 10^{-14} (моль/л) при 298K

Поэтому получаем:

$$\varphi^0_{2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2, 2\text{OH}^-} = 0 + 0,059 \cdot (-14) = -0,828 \text{ В при } 298 \text{ K}$$

$$\varphi^0_{\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = 0,401 + 0,059(-14) \approx 1,229 \text{ В при } 298 \text{ K}$$

Большинство окислительно-восстановительных процессов протекает в водной среде, в которой всегда присутствуют ионы H^+ , OH^- , молекулы воды и растворенный кислород воздуха. Данные вещества образуют электрохимические системы с соответствующими электродными реакциями и потенциалами и поэтому могут вступать во взаимодействие с другими электрохимическими окислительно-восстановительными системами. Для оценки термодинамической устойчивости последних в водной среде следует сравнивать их потенциалы с потенциалами водородного и кислородного электродов при данном РН раствора, рисунок 3.3.1.

Так как потенциалы систем: $2H^+ | H_2$; $2H_2O | H_2, 2OH^-$; $O_2, 4H^+ | 2H_2O$; $O_2, 2H_2O | 4OH^-$ зависят от РН раствора, то для более точной оценки термодинамической устойчивости окислительно-восстановительных систем в водных растворах пользуются диаграммами Пурбе – зависимостью φ от РН. При изменении РН раствора от 0 до 14 потенциал водородного электрода изменяется от 0 до $-0,828V$ (прямая 1), потенциал кислородного электрода от $1,229$ до $0,401V$ (прямая 2). Этими прямыми на диаграмме ограничена область (II) – электрохимической устойчивости воды – область

потенциалов, в которой разложение воды в присутствии окислительно – восстановительных систем $O_{\varphi} | V_{\varphi}$ термодинамически невозможно.

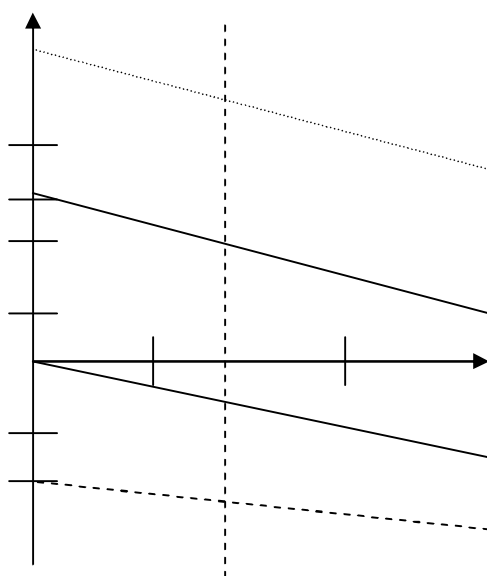
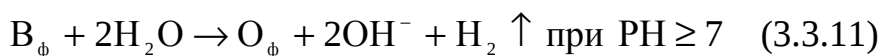
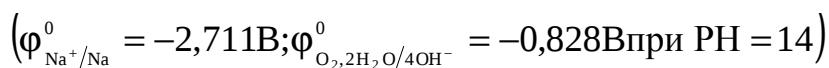
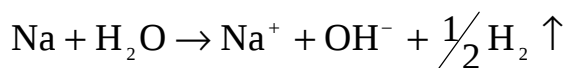
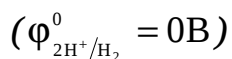
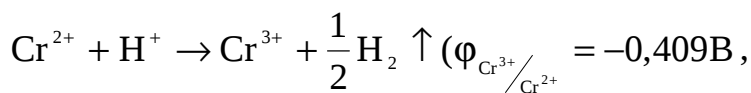


Рисунок 3.3.1 – Диаграмма электрохимической устойчивости воды (диаграмма Пурбе).

Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых лежат в области III (т.е. меньше потенциала водородного электрода), в водной среде термодинамически неустойчивы и их восстановленная форма вступает во взаимодействие с ионами H^+ в кислотных растворах и молекулами воды, тем самым разлагая их, в нейтральных и щелочных растворах:

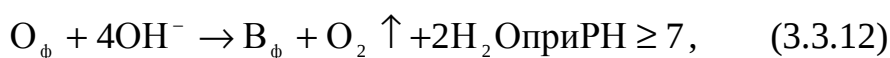
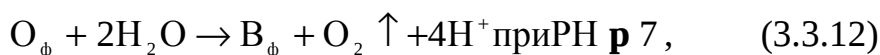


например:

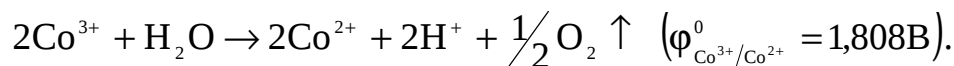


вода в этом случае выступает в качестве окислителя, разлагаясь с выделением водорода.

Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых лежат в области I (т.е. больше, чем потенциал кислородного электрода), в водной среде термодинамически неустойчивы и их окисленная форма вступает во взаимодействие с молекулами воды в кислотных растворах и OH^- - ионами в нейтральных и щелочных растворах



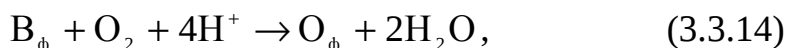
например:



Вода в этом случае выступает в качестве восстановителя, разлагаясь с выделением кислорода.

Термодинамически неустойчивыми являются электрохимические системы, $\text{O}_\phi | \text{B}_\phi$, потенциалы которых более отрицательны, чем потенциал кислородного электрода. Их восстановленная форма вступает во взаимодействие с растворенным в воде кислородом.

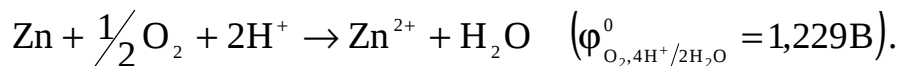
При этом в кислотной среде протекает процесс:



В нейтральной и щелочной средах протекает процесс:



например:



Из-за кинетических затруднений выделения молекулярного водорода граница восстановительной устойчивости водных растворов на

несколько десятых вольт ниже (линия 1¹). Эта дополнительная разность потенциалов называется перенапряжением выделения водорода.

Средняя граница устойчивости окислителей в водных растворах превышает линию потенциала окисления воды примерно на 0,5В – среднее значение перенапряжения кислорода (линия 2¹) область между пунктирными линиями приблизительно отражает диапазон устойчивости окислителей и восстановителей в водных растворах: окислители, имеющие более высокий потенциал, могут разлагать воду с выделением кислорода, а восстановители с более низким потенциалом – с выделением водорода.

3.4 Термодинамика электрохимической коррозии металлов

Термодинамическую возможность электрохимической коррозии, как любого химического процесса, можно определить по изменению энергии Гиббса. Поскольку коррозия является самопроизвольно протекающим процессом, то сопровождается ее убылью, т.е. $\Delta G_T < 0$. Т.к. электрохимическая коррозия представляет собой работу совокупности микрогальванических элементов, то ее термодинамическую возможность можно оценить и по знаку электродвижущей силы (ЭДС). Последняя связана с энергией Гиббса соотношением:

$$\Delta G_{PT}^0 = -nF \cdot E^0, \quad (3.4.1)$$

Отрицательному значению ΔG_{PT}^0 , как видно, соответствуют положительное значение ЭДС, которое рассчитывают по разности электродных потенциалов катода и анода или окислителя и восстановителя

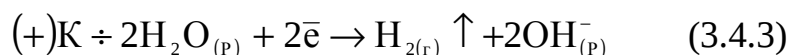
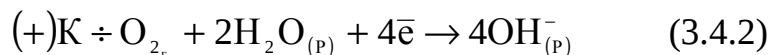
$$E = \varphi_K - \varphi_a = \varphi_{\text{Оф/Вв}} - \varphi_{\text{Ме}^{n+}/\text{Ме}} \neq 0$$

Из этого соотношения следует, что коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла, т.е.

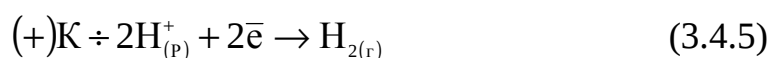
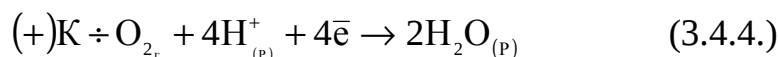
$$\varphi_{\text{Оф/Вв}} \text{ f } \varphi_{\text{Ме}^{n+}/\text{Ме}}$$

Основные катодные реакции:

в нейтральной и щелочной среде ($PH \geq 7$)



в кислотной среде ($PH < 7$)



являются реакциями кислородного и водородного электродов, потенциалы которых зависят от парциального давления газов и кислотности растворов.

$$\varphi_{O_2, 2H_2O/4OH^-} = \varphi_{O_2, 2H_2O/4OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \cdot 2,3 \lg \frac{P_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4} \quad (3.4.6.)$$

$$\varphi_{O_2, 4H^+/2H_2O} = \varphi_{O_2, 4H^+/2H_2O}^0 + \frac{RT}{4F} \cdot 2,3 \lg \frac{P_{O_2} \cdot a_{OH^-}^4}{a_{H_2O}^2} \quad (3.4.7)$$

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot 2,3 \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} \quad (3.4.8)$$

$$\varphi_{2H_2O/H_2, 2OH^-} = \varphi_{2H_2O/H_2, 2OH^-}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot 2,3 \lg \frac{a_{H_2O}^2}{P_{H_2} \cdot a_{OH^-}^2} \quad (3.4.9)$$

Если потенциал металла положительнее кислородного или водородного электродов, то коррозия металлов невозможна. Например, потенциал золота $\left(\varphi_{Au^{3+}/Au}^0 = 1,691V \right)$ в отсутствии комплексообразователей положительнее потенциала кислородного электрода во всей области PH, поэтому оно не корродирует ни с поглощением кислорода, ни с выделением водорода.

Если потенциал металла отрицательнее потенциала кислородного электрода, но положительнее потенциала водородного электрода, то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода (Cd, Ni, Sn, Cu).

Наконец, если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна его коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода (Al, Zn, щелочные и щелочноземельные металлы). У них коррозия с водородной деполяризацией термодинамически менее вероятна. Однако реализация термодинамической возможности кинетическими факторами, которые влияют на поляризуемость электрода, т.е. на перенапряжение электродных реакций.

Величины стандартных электродных потенциалов $\left(\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 \right)$ металлов позволяют приблизительно судить об их термодинамической стабильности: чем отрицательнее значение потенциала металла, тем выше его восстановительная способность – способность отдавать электроны.

По величине стандартного электродного потенциала все металлы разделяют на пять групп, каждая из которых отделена друг от друга значениями потенциалов водородного и кислородного электродов в кислотной (РН=0) и нейтральной (РН=7) средах:

$$\begin{aligned} \Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 &= 0,000\text{В} & \Phi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-}^0 &= -0,415\text{В} \\ \Phi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{2H}_2\text{O}}^0 &= 1,229\text{В} & \Phi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-}^0 &= 0,815\text{В} \end{aligned}$$

1) Металлы низкой термодинамической стабильности $\left(\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 \right) < -0,415\text{В}$. Это Na, Mg, Be, Al, Zn и др. Они могут корроди-

ровать даже в нейтральных средах, не содержащих кислород и окислители.

2) Металлы термодинамически нестабильные $\left(-0,415B \leq j_{Me^{n+}/Me}^0 \leq 0,000B \right)$. Это Cd, Ni, Mn, Sn, Pb и др. Они устойчивы в нейтральных средах, не содержащих кислород, в кислотных же средах корродируют даже в его отсутствии.

3) Металлы промежуточной термодинамической активности $\left(0,000B \leq \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 \leq 0,815B \right)$. Это Ag, Cu, Bi, Re, Rh и др. Они устойчивы в кислотных и нейтральных средах в отсутствии кислорода и окислителей.

4) Металлы высокой термодинамической стабильности $\left(0,815B \leq \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 \leq 1,229B \right)$. Это Pt, Pd, Ir и др. Они не корродируют в присутствии кислорода в нейтральных средах.

5) Металлы полной термодинамической стабильности $\left(\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 \geq 1,229B \right)$. Они устойчивы в кислотных средах даже в присутствии кислорода, однако могут корродировать в растворах, комплексобразователей при наличии окислителей. К этой группе относится золото (Au).

Эта классификация металлов коррелирует с их положением в периодической системе элементов Д.И.Менделеева: наиболее коррозионно-стойкие располагаются внизу группы переходных элементов (Os, Ir, Pt, Au). В левых подгруппах (IV B, VI B, VII B) находятся легко пассивирующие металлы, причем с ростом порядкового номера склонность к пассивации в подгруппе падает.

Более полную картину термодинамической устойчивости металлов дают компакт-диаграммы Пурбе. Они представляют собой зависимость потенциала от РН для системы (рисунок 3.4.1) металл-вода. На этих диаграммах нанесены значения потенциалов и РН соответствующих равновесных электрохимических и химических процессов и, следовательно, можно определить вероятность протекания тех или иных катодных или анодных реакций, т.е. коррозии.

Диаграммы Пурбе учитывают три возможных типа равновесий в системе металл-вода:

1) Равновесия, связанные с обменом электрическими зарядами:

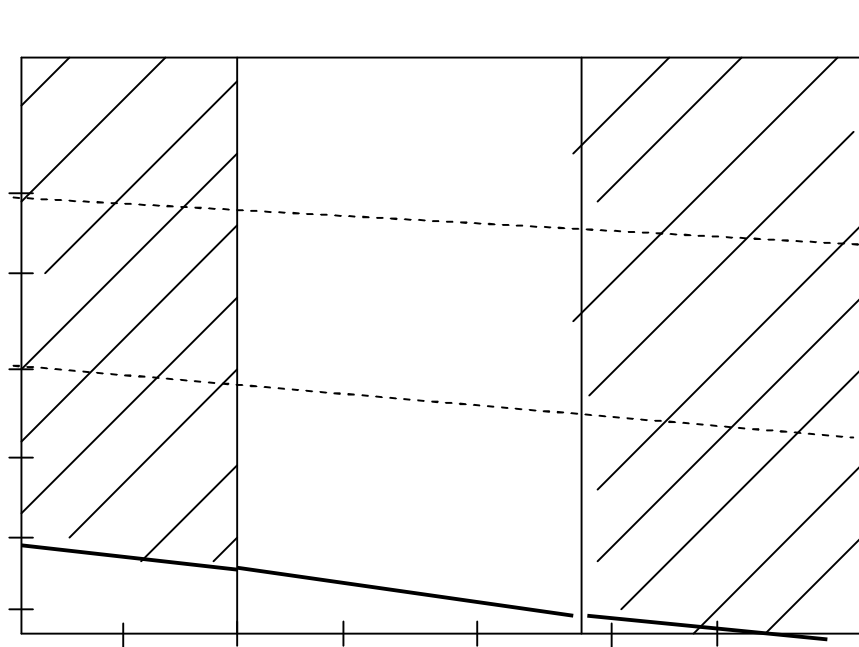
$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}$. Эти равновесия определяются только величиной потенциала, поэтому линии, характеризующие их, параллельны оси РН.

2) Равновесия, не связанные с обменом электрическими зарядами: $\text{Me}(\text{OH})_n = \text{Me}^{n+} + n\text{OH}^-$. Такие равновесия определяются только величиной РН, поэтому линии, характеризующие их, параллельны оси потенциалов.

3) Равновесия, зависящие как от РН, так и от потенциала, например на металл-оксидных электродах: $\text{Me}(\text{OH})_n + n\bar{e} = \text{Me} + n\text{OH}^-$. Потенциал таких электродов описывается уравнением

$$\varphi_{\text{Me}(\text{OH})_n / \text{Me}, n\text{OH}^-} = \varphi_{\text{Me}(\text{OH})_n / \text{Me}, n\text{OH}^-}^0 - 0,059\text{РН}$$

На рисунке 3.4.1 в качестве примера приведена диаграмма Пурбе для системы Al-H₂O



I – область термодинамической устойчивости Al;
 II, IV – области его коррозии;
 III - область его пассивности.

Линии диаграммы соответствуют следующим равновесиям:

- 1 - $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$,
- 2 - $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$,
- 3 - $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$,
- 4 - $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$,
- 5 - $\text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O}$

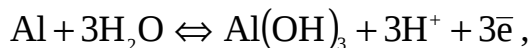
Рисунок 3.4.1 – Диаграмма Пурбе для системы Al – H₂O

Рассмотрим точки A, B, C, D, E в каждой из областей и возможные процессы:

Точка А. Это область отрицательных потенциалов, где процессы анодного растворения алюминия невозможны, но термодинамически вероятны катодные процессы восстановления растворенного кислорода (6), ионов водорода (7) и гидроксида алюминия (3).

Точка В. В ней может идти анодное растворение Al по реакции $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$, катодные процессы будут соответствовать точкам на линиях 6 и 7. Действительно, алюминий в кислотных средах интенсивно корродирует.

Точка С. Анодной реакцией будет реакция



а катодные процессы останутся прежними. В этом случае коррозия алюминия термодинамически возможна, но практически не протекает из-за образования гидроксида, который покрывает поверхность алюминия и тормозит коррозионный процесс.

Точка D. В этом случае возможна реакция с образованием растворимых продуктов коррозии:



Алюминий при таких РН, как и в кислотных средах, коррозионно – неустойчив.

Точка Е. Идет анодное растворение Al:



но катодной реакцией будет только восстановление кислорода.

Диаграммы Пурбе не дают информации о скоростях реакций.

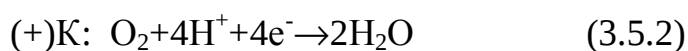
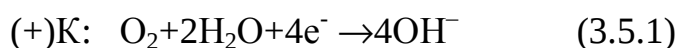
3.5 Кинетика электрохимической коррозии

Электрохимическая коррозия, как указывалось выше, представляет собой совокупность двух сопряженно – протекающих гетерогенных процессов: анодного окисления металла и катодного восстановления окислителя (деполяризатора). Каждый из этих процессов является многостадийным, в котором одна из стадий может быть лимитирующей. Поскольку оба процесса (катодный и анодный) протекают сопряженно, то замедление одного из них тормозит другой. Таким об-

разом, общая скорость коррозии будет определяться скоростью лимитирующей стадии либо катодного процесса (катодный контроль), либо анодного процесса (анодный контроль). Иногда на практике имеет место отсутствие одной лимитирующей стадии, когда скорости стадии катодного и анодного процессов соизмеримы. Поскольку коррозионные элементы являются короткозамкнутыми, а электрохимическая коррозия чаще всего протекает в средах с высокой ионной проводимостью, то ни стадии перемещения электронов в металле, ни стадии диффузии ионов в растворе не могут быть лимитирующими.

Коррозия металлов с лимитирующей катодной реакцией
(катодный контроль).

Она может протекать с кислородной и водородной деполяризациями. С кислородной деполяризацией протекает коррозия большинства технически важных сплавов в условиях их эксплуатации. В этом случае катодный процесс описывается уравнениями:

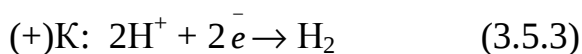


Растворимость кислорода в воде и водных растворах мала и при 25°C и $P_{O_2} = 21 \text{ кПа}$ составляет $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Поэтому катодное восстановление кислорода лимитируется скоростью его диффузии к поверхности и протекает с концентрационной поляризацией.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией возрастает при перемешивании раствора: уменьшается толщина диффузионного слоя, увеличивается коэффициент диффузии и растворимость кислорода. Температурная зависимость скорости коррозии проходит через максимум, наблюдающийся при 70°C. Это обусловлено с одной стороны, ростом коэффициента диффузии кислорода, с другой стороны,

уменьшением его растворимости в воде. Изменение состава катодных участков мало влияет на скорость коррозии с кислородной деполяризацией, поэтому степень чистоты металла практически не играет роли при этом виде коррозии.

Если электродный потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то коррозия протекает как с выделением водорода, так и с поглощением кислорода. Если кислород в системе отсутствует или быстро расходуется при коррозии в закрытой системе, то коррозия протекает лишь с выделением водорода. Такой вид катодного процесса описывается уравнением:



и возможен во всех типах коррозионных сред (нейтральных, щелочных, кислотных), но чаще наблюдается в кислотных средах при транспортировке и хранении кислот, травлении проката, кислотной очистке металлической поверхности. Хотя в кислотных растворах и содержится кислород, но скорость его восстановления мала по сравнению со скоростью выделения водорода, поэтому в первом приближении пренебрегают скоростью коррозии за счет поглощения кислорода и говорят лишь о скорости коррозии за счет выделения водорода.

Ввиду малых размеров ионов водорода и большой их подвижности, их диффузия не лимитирует процесс катодного выделения водорода. Скорость процесса определяется либо скоростью восстановления ионов водорода, либо рекомбинацией его атомов в молекулу. Скорость катодного выделения водорода возрастает как с повышением температуры в соответствии с уравнением Аррениуса (2.3.12), так и с увеличением концентрации ионов водорода, поскольку равновесный потенциал водородного электрода зависит от рН раствора. На скорость этого процесса влияет также и природа катодных участков, ибо

выделение водорода может происходить со значительным перенапряжением. Чем выше перенапряжение, тем меньше скорость выделения водорода при данном потенциале катодного участка, а следовательно, и ниже скорость коррозии металла и, наоборот, чем ниже перенапряжение, тем выше скорость выделения водорода и соответственно коррозии. Выделение водорода на таких металлах, как Pb, Zn, Cd, Hg протекает со значительным перенапряжением. Поэтому присутствие их в составе сплава или не меняет скорости коррозии основного металла, или снижает ее за счет уменьшения площади поверхности, занимаемой основным металлом, на которой происходит и растворение металла и выделение водорода. Каталитическим действием на катодное выделение водорода обладают Pt, Co, Ni перенапряжение выделения водорода на которых мало. Таким образом, скорость коррозии с водородной деполяризацией может быть замедлена путем снижения температуры, удаления из металла катализирующих катодный процесс примесей, уменьшения концентрации H^+ -ионов, изоляции поверхности металла.

Перемешивание раствора практически не оказывает влияния на скорость катодного выделения водорода.

Коррозия металлов с лимитирующей анодной реакцией (анодный контроль).

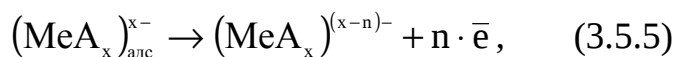
Анодная реакция, так же как и катодная представляет собой многостадийный гетерогенный процесс. В нем принимают участие анионы, содержащиеся в коррозионной среде, поэтому его протекание определяется их природой и концентрацией. При этом имеют место следующие стадии:

- 1) химическая адсорбция анионов на анодных участках

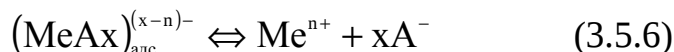
поверхности металла



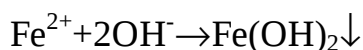
2) электрохимическая реакция, определяющая скорость всего процесса



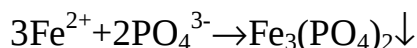
3) распад комплекса на простые ионы:



Процесс может тормозиться также диффузией анионов к поверхности и ионизацией атомов металла из-за возрастания концентрации его ионов вблизи поверхности. Последнее может приводить и к образованию труднорастворимых гидроксидов:



т.к. при коррозии происходит повышение рН среды вследствие одновременного протекания катодных процессов: восстановления ионов водорода и молекул кислорода. Возможно также и образование труднорастворимых солей:



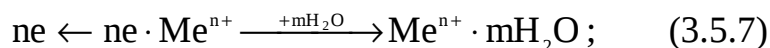
Труднорастворимые соединения, экранируя поверхность металла, вызывают диффузионные затруднения в протекании анодной реакции. Скорость коррозии при этом снижается.

Торможение анодной реакции ионизации металла может происходить и по причине его пассивации. Она наблюдается у таких металлов, как Cr, Ti, Zr, Al, Ni, Ta и другие.

Схемы и характерные особенности электрохимического коррозионного процесса.

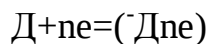
Электрохимическое растворение металла – сложный процесс, состоящий из трех основных процессов:

1) анодного процесса – образования гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодных участках по реакции



2) процесс протекания электронов по металлу от анодных участков и катодных и соответствующего перемещения катионов и анионов в растворе;

3) катодного процесса – ассимиляция электронов какими-либо ионами или молекулами раствора (деполяризаторами), способными к восстановлению на катодных участках по реакции



Таким образом протекание электрохимического процесса на неоднородной (гетерогенной) поверхности металла аналогично работе короткозамкнутого гальванического элемента. При замыкании в электролите двух электродов с разными потенциалами происходит протекание электронов от более отрицательного электрода (анода) к менее отрицательному (или более положительному) электроду

(катоде). Это протекание электронов выравнивает значения потенциалов замкнутых электродов. Если бы при этом электродные процессы (анодный на аноде и катодный на катоде) не протекали, потенциалы электродов сравнялись бы и наступила бы полная поляризация.

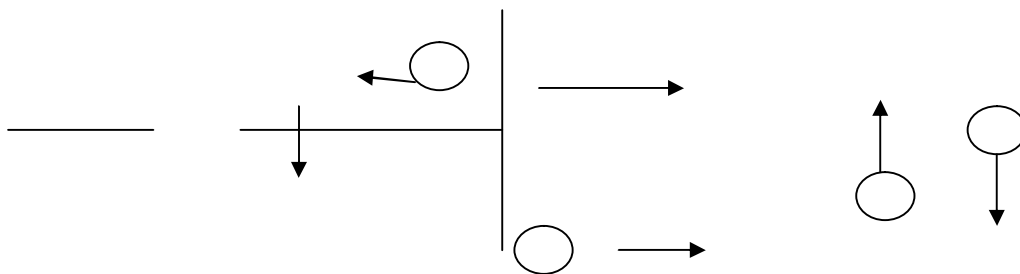


Рисунок 3.5.1 – Схема электрохимического коррозионного процесса.

В действительности анодный и катодный электродные процессы не прекращаются, а продолжают протекать, препятствуя наступлению полной поляризации, т.е. действуют деполяризующе. Отсюда, в частности, происходит и название ионов или молекул раствора, обеспечивающих протекание катодного процесса – «деполяризаторы».

Характерными особенностями электрохимического коррозионного процесса являются:

1) подразделение его на два одновременно протекающих, но в значительной степени независимых электродных процесса: анодный и катодный;

2) зависимость кинетики этих двух электрохимических процессов, а, следовательно, и скорости коррозии в соответствии с законами электрохимической кинетики от величины электродного потенциала металла: смещение потенциала металла в положительную (например, в результате поляризации от внешнего источника тока) обычно облегчает анодный процесс и затрудняет катодный; смещение потенциала в отрицательную сторону, наоборот, ускоряет катодный процесс и тормозит анодный;

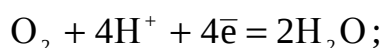
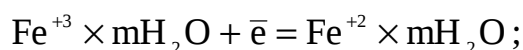
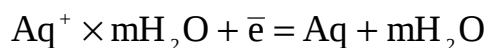
3) возможность локализации анодного и катодного процессов на различных участках поверхности координирующего металла, где их протекание облегчено;

4) при локализации электродных процессов реализация материального эффекта коррозии на анодных участках поверхности корродирующего металла.

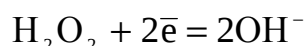
Катодные процессы при электрохимической коррозии металлов

Процесс катодной деполяризации электрохимической коррозии может осуществляться:

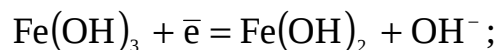
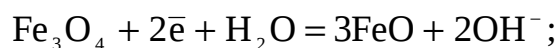
1) ионами: $H^+ \cdot H_2O + \bar{e} = H + H_2O = \frac{1}{2} H_2O + H_2O;$



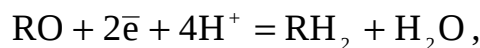
2) нейтральными молекулами:



3) нерастворимыми пленками:



4) органическими соединениями:



где R – радикал.

Обратим окислительно-восстановительные потенциалы катодных реакций.

$((\varphi)_{обр})$, характеризующие возможность протекания последние выражаются следующим уравнением:

$$(\varphi_k)_{обр} = (\varphi_k)_{обр}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot 2,303 \lg \frac{a_{O\phi}^p}{a_{B\phi}} \quad (3.5.8)$$

где $(j)_{обр}^0$ - стандартный окислительно – восстановительный потенциал; n – число ассимилируемых электронов; $a_{A\phi}, a_{B\phi}$ - активности окислителя и восстановителя; p и q – стехиометрические коэффициенты окисления и восстановления.

3.6 Поляризация электродных процессов и ее причины

Если электроды обратимого гальванического элемента с потенциалами в разомкнутом состоянии $(\varphi_a)_{\text{обр}}$ и $(\varphi_k)_{\text{обр}}$ и сопротивлением электролита между ними в цепи R замкнуто и измерить установившееся значение силы генерируемого тока I, то оказывается, что эта сила значительно меньше, рассчитанного по закону Ома, т.е.

$$I \neq \frac{(\varphi_k)_{\text{обр}} - (\varphi_a)_{\text{обр}}}{R}, \quad (3.6.1)$$

Так как R практически const, причину неравенства надо искать в числителе дроби. И, действительно, измерения показывают, что потенциалы электродов, через которые проходит при их работе электрический ток, отличаются от потенциалов электродов, не нагруженных током: потенциал анода при прохождении через него тока становится положительнее, а потенциал катода – отрицательнее

$$\varphi_a = (\varphi_a)_{\text{обр}} + \Delta\varphi_a,$$

$$\varphi_k = (\varphi_k)_{\text{обр}} - \Delta\varphi_k,$$

где j_a и j_k устанавливающиеся при данном значении тока электродные потенциалы, называются эффективными; Δj_a и Δj_k – смещение потенциалов анода и катода. Это изменение потенциалов, а следовательно, и их разности, приводящее к уменьшению силы тока, называется **поляризацией**. Явления поляризации электродов наблюдается как в гальванических элементах, так и в электролизерах, т.е. при прохождении через электроды постоянного электрического тока независимо от его происхождения. Поляризация является следствием отставания электродных процессов от переноса электронов в гальваническом элементе. Анодный процесс выхода ионов металла в электролит ($\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{n+\times} \times m\text{H}_2\text{O}$) отстает от перетока электронов от анода к ка-

тому, что приводит к уменьшению отрицательного заряда на поверхности электрода и делает потенциал анода положительнее; катодный процесс ассимиляции электронов ($D + n\bar{e} \rightarrow [Dn\bar{e}]$) отстает от поступления на катод электронов, что приводит к увеличению отрицательного заряда на поверхности электрода и делает потенциал катода отрицательнее.

Уравнения для скорости электрохимического коррозионного процесса можно в общем виде записать следующим образом:

$$\frac{\text{коррозионный ток}}{\text{коррозионный ток}} = \frac{\text{Движущая \cdot сила \cdot процесса}}{\text{торможение \cdot процесса}} =$$

$$= \frac{\Delta}{R + P} = \frac{E_{\text{обр}}}{R + P} = \frac{(\varphi_{\kappa})_{\text{обр}} - (\varphi_{\text{a}})_{\text{обр}}}{R + P}$$

где R – омическое сопротивление; P – поляризационное сопротивление.

Различают три основных случая анодной поляризации:

1) Концентрационная поляризация-этот вид анодной поляризации вызывается небольшой скоростью диффузии ионов металла в растворе электролита, из-за чего образуется повышенная концентрация ионов в прианодной зоне: на аноде концентрация ионов растет, на катоде концентрация ионов уменьшается.

Рассмотрим насколько изменится ΔE для стандартных условий, если концентрация ионов изменится в 100 раз.

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}, \quad C_{\text{Zn}^{2+}} = 10 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}, \text{ тогда:}$$

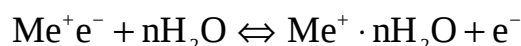
$$\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1;$$

$$\varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 10$$

$$\Delta E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Zn}}} = 0,337 + 0,763 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{10} = 1,1 - 0,295 = 0,97 \text{ В}$$

2) Перенапряжение ионизации металла.

Если при протекании анодного процесса



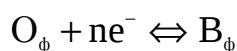
выпад ионов металла в раствор не поспевает за отводом электронов, потенциал металла сдвигается в положительную сторону.

3) Анодная пассивность заключается в образовании пассивности пленок на поверхности металла. Анодный процесс резко тормозится из-за анодной пассивности. Этим можно объяснить достаточно высокую коррозионную стойкость алюминия и нержавеющей сталей в растворах азотной кислоты и в аэрированных растворах солей.

Защитные фазовые пленки на аноде могут образовываться как результат отложения на поверхности металла труднорастворимых соединений этого металла.

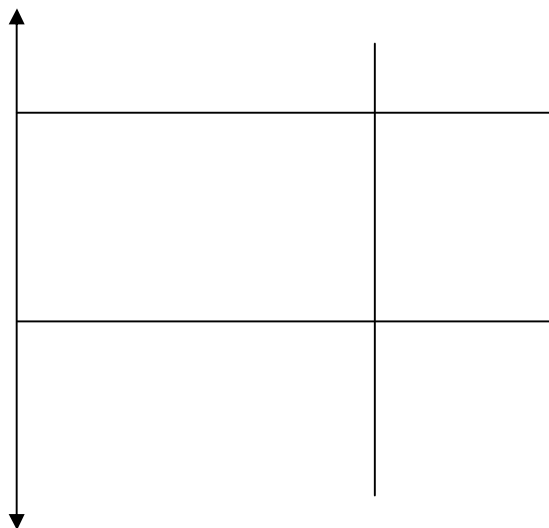
4) Катодная поляризация.

Эта поляризация обуславливается перенапряжением катодной реакции, т.е. замедленностью процесса:



Кинетику электродных процессов принято изображать в виде поляризационных кривых, представляющих собой графическое изображение зависимости потенциалов электродов (φ) от плотности тока i .

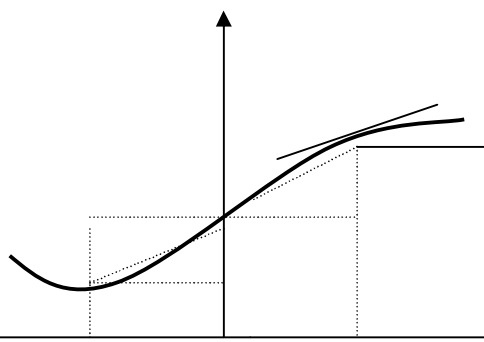
Электродная поляризация является функцией плотности тока (чем выше плотность тока, тем больше значение поляризации).



где 2 – идеально поляризуемый электрод;
1 – идеально неполяризуемый электрод

Рисунок 3.6.1 – Поляризационные кривые для идеально поляризуемого и идеально неполяризуемого электродов

Для (1) – потенциал не зависит от протекающего через ячейку



тока и (2) – ток не зависит от потенциала в широком интервале.

Рисунок 3.6.2 – Кривые анодной и катодной поляризации металла

На рисунке 3.6.2 приведены кривые анодной и катодной поляризации металла, характеризующие его поведение в качестве анода и катода коррозионного элемента. Степень наклона кривой характеризует большую (крутой ход) или меньшую (пологий ход) затрудненность протекания электродного процесса. Количественно это может быть выражено **истинной поляризуемостью** процесса при данной плотности тока i^1 (в данной точке поляризационной кривой):

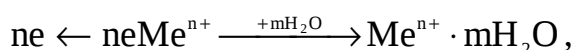
$$\frac{d\phi_a}{di_a} = tq\alpha; \quad \frac{d\phi_k}{di_k} = tq\beta,$$

или **средней поляризуемостью** процесса для данного интервала плотности тока (на данном участке поляризационной кривой):

$$\frac{\Delta\phi_a}{\Delta i_a} = tq\alpha'; \quad \frac{\Delta\phi_k}{\Delta i_k} = tq\beta',$$

Причины анодной поляризации, т.е. отставания процесса выхода ионов в электролит от перетока электронов с анодных участков на катодные, следующие:

- 1) Замедленность анодной реакции коррозии металла



которая определяется соответствующим значением энергии активации этой реакции приводит к возникновению электрохимической поляризации $(\Delta\phi_a)_{эx}$, называемой перенапряжением ионизации металла.

- 2) Замедленность диффузии ионов металла от поверхности в объем раствора приводит к концентрационной поляризации анода $(\Delta\phi_a)_{конц}$, которая сравнительно невелика, кроме случаев очень большой активности ионов металла у поверхности.

- 3) Очень большая замедленность анодной реакции ионизации металла имеет место при возникновении анодной пассивности. Анодная поляризация металлов в определенных условиях может облегчать

переход металлов в пассивное состояние (образование первичных фазовых или адсорбционных защитных пленок), что сопровождается резким торможением анодного процесса с соответствующим падением плотности тока и значительным смещением потенциала анода в положительную сторону до значений, достаточных для протекания нового анодного процесса, обычно выделения кислорода.

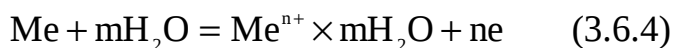
Причиной катодной поляризации, т.е. отставание процесса ассимиляции электронов от поступления на катодные участки электронов, являются:

а) замедленность катодной деполяризационной реакции $D + ne = [Dne]$, которая определяется соответствующим значением энергии активации этой реакции (E_k) и приводит к возникновению электрохимической поляризации $(\Delta\phi_k)_{э-х}$, называемой перенапряжением реакции катодной деполяризации;

б) замедленность диффузии деполяризатора из объема электролита к катодной поверхности или продукта катодной деполяризационной реакции в обратном направлении, которая приводит к концентрационной поляризации катода $(\Delta\phi_k)_{конц.}$

Вторичные процессы и продукты электрохимической коррозии металлов.

Анодная реакция ионизации металла:



и катодная реакция ассимиляции электронов,



например реакция кислородной деполяризации



являются **первичными процессами** электрохимической коррозии металлов, а их продукты ($Me^{n+} \times mH_2O$ и OH^-) – первичными продуктами коррозии. При электрохимической коррозии металлов наряду с первичными процессами возможно протекание **вторичных процессов** – взаимодействия первичных продуктов коррозии друг с другом или с электролитом и растворенными в нем газами с образованием пленок вторичных трудно растворимых продуктов коррозии. Так ионы многих металлов (Fe, Al, Ni, Zn, Mg и др.) при определенных значениях pH среды образуют трудно растворимые гидраты оксидов.

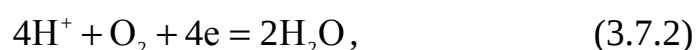
3.7 Коррозионные процессы с кислородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом по реакции:

нейтральная и щелочная среда



кислотная среда



называется процессом коррозии металлов с кислородной деполяризацией.

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере (например, ржавление металлического оборудования различных металлургических и машиностроительных заводов), металлы, соприкасающиеся с водой и водными растворами солей, металлы находящиеся в кислотной среде, грунте, и др. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

Самопроизвольное протекание процесса коррозии металла с кислородной деполяризацией возможно, если:

$$(\varphi_{\text{Me}})_{\text{обр}} \mathbf{P} \left(\varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} \right)_{\text{обр}}, \text{ где}$$

$$\varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (3.7.3)$$

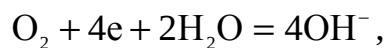
или

$$(\varphi_{\text{Me}})_{\text{обр}} \mathbf{P} \left(\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O} / 4\text{OH}^-} \right)_{\text{обр}}, \text{ где}$$

$$\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O} / 4\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O} / 4\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad (3.7.4)$$

Катодный процесс с кислородной деполяризацией включает следующие последовательные стадии (рисунок 3.7.1):

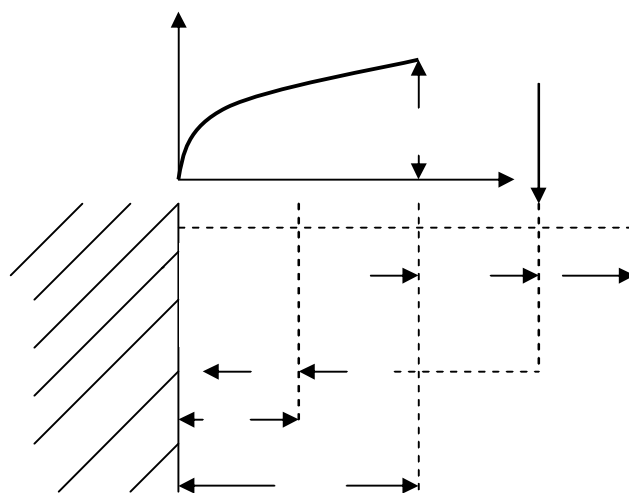
- 1) растворение кислорода воздуха в электролите (прохождение кислорода через поверхность раздела воздух-электролит);
- 2) перенос растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения электролита, обусловленного конвекцией или дополнительным перемешиванием;
- 3) перенос кислорода в слой электролита у поверхности корродирующего металла толщиной Π с непрерывно меняющейся скоростью;
- 4) перенос кислорода в диффузионном слое электролита толщиной δ (часть толщины слоя Π , в которой перенос осуществляется молекулярной диффузией) к катодным участкам поверхности корродирующего металла;
- 5) ионизацию кислорода:
 - а) в нейтральных и щелочных растворах



б) в кислых растворах



б) диффузию и конвективный перенос ионов OH^- от катодных участков поверхности корродирующего металла в глубь раствора.



Π – толщина слоя;

δ - диффузионный слой;

K – катодный участок поверхности корродирующего металла;

e – расстояние от катодных участков;

1-6 – стадии процесса

Рисунок 3.7.1 – Схема катодного процесса кислородной деполяризации

Характерные особенности коррозии металлов с кислородной деполяризацией.

Замедленность катодного процесса заметно влияет на скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией. Наиболее затруд-

ненными стадиями катодного процесса, а часто и всего коррозионного процесса, в зависимости от условий коррозии являются:

- 1) ионизация кислорода (кинетический контроль);
- 2) диффузия кислорода (диффузионный контроль);
- 3) одновременно ионизация и диффузия кислорода (диффузионно-кинетический контроль).

Кинетический контроль протекания катодного процесса, т.е. контроль перенапряжением ионизации кислорода, имеет место при сравнительно небольших катодных плотностях тока и очень больших скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу:

а) при очень тонкой пленке электролита на поверхности металла, что наблюдается при влажной атмосферной коррозии металлов. Если электролитом является вода, то обильный подвод к корродирующему металлу кислорода может сильно замедлить протекание анодного процесса вследствие наступления пассивности, что приводит к большой анодной поляризации и повышению коррозионной стойкости металла при преобладающем влиянии анодного процесса.

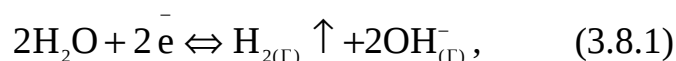
Диффузионный контроль протекания катодного процесса, т.е. контроль диффузий кислорода к катодным участкам, имеет место при катодных плотностях тока, близких к предельной диффузионной плотности тока и очень малых скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу, обусловленных затрудненностью диффузионного процесса:

- а) в спокойных (неперемешиваемых) электролитах;
- б) при наличии на поверхности корродирующего металла пленки вторичных труднорастворимых продуктов коррозии, и при подземной коррозии металлов в грунте.

Диффузионно – кинетический контроль протекания катодного процесса, т.е. соизмеримое влияние на скорость катодного процесса перенапряжения ионизации и замедленности диффузии кислорода – наиболее распространенный случай коррозии металлов с кислородной деполяризацией и довольно часто замедленность обеих стадий катодного процесса определяет скорость коррозии металлов. Этот случай коррозии (так же как и предыдущий) чувствителен к изменениям условий диффузии кислорода, вместе с тем скорость процесса зависит от природы и содержания катодных примесей, но в меньшей степени, чем при чисто кинетическом контроле процесса.

3.8 Коррозионные процессы с водородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, у которых катодная деполяризация осуществляется водородными ионами по реакции в нейтральной среде:



в кислотной среде:



принято называть коррозией металла с водородной деполяризацией. С водородной деполяризацией корродируют металлы, соприкасающиеся с растворами кислот (например, стальные железнодорожные цистерны, в которых перевозят кислоты, металлическое оборудование травильных отделений прокатных станов и цехов гальванических покрытий и т.д.). Протекание процесса коррозии металла с водородной деполяризацией возможно, если $(j_{\text{Me}})_{\text{обр}} < (j_{2\text{H}^+/2\text{H}_2})_{\text{обр}}$, где:

$$\left(j_{2H^+/H_2} \right)_{обр} = \left(j_{2H^+/H_2}^o \right)_{обр} + \frac{RT}{F} \cdot 2,303 \lg \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}},$$

(3.8.3)

и $(j_{Me})_{обр} < (j_{2H_2O/H_2, 2OH^-})_{обр}$, где:

$$j_{2H_2O/H_2, 2OH^-} = j_{2H_2O/H_2, 2OH^-}^o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{H_2O}^2}{P_{H_2} \cdot a_{OH^-}^2}, \quad (3.8.4)$$

где a_{H^+} - активность водородных ионов;

P_{H_2} - парциальное давление водорода.

В связи с более отрицательным значением $\left(j_{2H^+/H_2} \right)_{обр}$ коррозия металлов с водородной деполяризацией является термодинамически менее вероятным процессом, чем коррозия металлов с кислородной деполяризацией.

Катодный процесс с водородной деполяризацией в кислых средах состоит из следующих шести стадий:

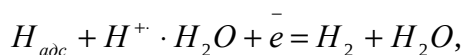
1) диффузии гидратированных ионов водорода $H^+ \times H_2O$ к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

2) разряда водородных ионов: $H^+ \times H_2O + e = H_{адс.} + H_2O$;

3) растворения и диффузии части H-атомов в металле;

4) рекомбинации водородных атомов:

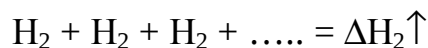
$H_{адс} + H_{адс} = H_2$ или электрохимической десорбции



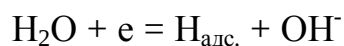
5) диффузии и переноса конвенцией водорода от катодных участков в глубь раствора, а затем его диффузии в воздух;

6) образования и отрыва пузырька водорода от поверхности

металла:



В щелочных растворах, в которых концентрация ионов $H^+ \times H_2O$ крайне мала, коррозия металлов с выделением водорода идет за счет восстановления водорода из молекулы воды:



В большинстве случаев коррозия металлов с водородной деполаризацией при высокой концентрации ионов $H^+ \times H_2O$ в растворе концентрационная поляризация катодного процесса вследствие замедленности диффузии водородных ионов к катодным участкам незначительна. Это обусловлено большой подвижностью водородных ионов и наличием дополнительного перемешивания раствора у катода выделяющимся газообразным водородом. В нейтральных растворах или при очень больших скоростях коррозии концентрационная поляризация становится заметной. Главными причинами катодной поляризации является:

- а) замедленность катодной реакции, которая приводит к возникновению перенапряжения водорода;
- б) концентрационная поляризация по молекулярному водороду вследствие замедленности процесса отвода образующегося молекулярного водорода с поверхности металла.

3.9 Особенности кинетики электрохимических процессов

Перенапряжение водорода. Пассивность металлов

Электрохимическую поляризацию вследствие замедленности катодного деполаризационного процесса называют перенапряжением водорода, абсолютную величину которого обозначают h . Перенапряжением называют превышение потенциала разрядки ионов (h_o) над стандартным потенциалом в равновесных условиях. Для во-

дороды зависимость перенапряжения от плотности тока хорошо передается уравнением Тафеля

$$h_0 = a + b \cdot \lg i, \quad (3.9.1)$$

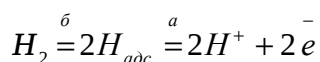
где a и b – константы, зависящие от материала электрода и обработки его поверхности.

Предложено много теорий перенапряжения водорода, из которых можно вывести эмпирические зависимости перенапряжения водорода от катодной плотности тока. Наиболее важными и общепризнанными являются две: теория замедленного разряда и теория замедленной рекомбинации.

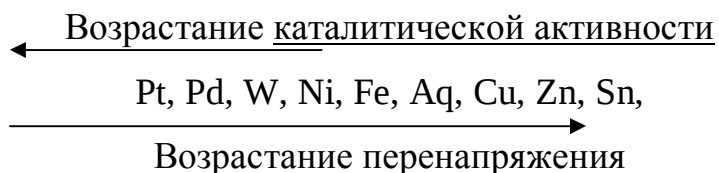
Теория замедленного разряда предполагает, что разряду подвергаются не все ионы водорода, а наиболее активные (выдвинуты Колли, Фольмер, развита А.Н.Фрумкиным и его школой).

Теория замедленной рекомбинации выдвинута Тафелем, сформулирована Н.И.Кобозевым и Н.И.Некрасовым.

По этой теории ответственной за перенапряжение водорода является стадия “б” катодного деполяризационного процесса:



Существенным доводом в пользу рекомбинационной теории является совпадение ряда металлов по возрастающим значениям водородного перенапряжения с расположением металлов по убывающей каталитической активности при рекомбинации водородных ионов:



Особенности коррозии с водородной деполяризацией:

- 1) меньшая, чем при коррозии с кислородной деполяризацией зависимость от перемешивания электролита;
- 2) большая зависимость от pH раствора (перенапряжение в кислых растворах снижается, а в щелочных растёт);
- 3) большая зависимость от природы и содержания катодных примесей или структурных составляющих сплава (чем ниже перенапряжение водорода на катодных примесях, тем больше скорость коррозионного процесса);
- 4) большая зависимость скорости коррозии от адсорбции на корродирующем металле различных веществ, влияющих на строение двойного электрического слоя и величину перенапряжения водорода на металле;
- 5) протекание процесса с ускорением, т.е. с увеличением скорости коррозии во времени; это связано с тем, что протекание катодной реакции разряда водородных ионов облегчается в результате увеличения числа микрокатодов на поверхности корродирующего металла за счет обнажения новых катодных участков по мере растворения металла;
- 6) большая возможность появления водородной хрупкости металла.

Пассивность металлов

Пассивностью металлов называется состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодного процесса электрохимической коррозии. Повышенная коррозионная стойкость металлов может быть обусловлена различными

причинами, в частности термодинамической устойчивостью, т.е. инертностью металла, отсутствием в электролите деполяризатора, затрудненностью доставки деполяризатора к поверхности металла, сильным протеканием катодного процесса и др., однако под пассивностью принято подразумевать только повышенную коррозионную стойкость металлов, вызванную торможением анодного процесса, который наблюдается на поверхности металла в определенных, подходящих для наступления такого состояния условиях. Пассивность наблюдается в определенных условиях у Ti, Al, Cr, Mo, Mg, Ni, Co, Fe и других металлов. Очень многие металлы в той или иной степени в зависимости от условий склонны пассивироваться.

Наступление пассивного состояния металлов характеризуется следующими явлениями:

- а) резким уменьшением скорости коррозии металла;
- б) значительным смещением потенциала металла в положительную сторону: для Fe от значений $(-0,2) \div (0,5)$ к значениям $(+0,5) \div (1,0)$ В; для Cr от значений $(-0,4) \div (-0,6)$ до значений $(+0,9)$ В. Смещение потенциала указывает на то, что при наступлении пассивности затормаживается протекание анодного процесса электрохимической коррозии.

Пассиваторы и депассиваторы (активаторы).

Вещества или процессы, вызывающие в определенных условиях наступление пассивного состояния металлов, называются пассивирующими факторами.

Пассиваторами являются:

- 1) окислители, например HNO_3 , NaNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_2 ;
- 2) анодная поляризация (т.е. окисление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим то-

ком) от внешнего источника постоянного электрического тока. Также при работе металла в качестве анода в паре с другим металлом, являющимся катодом, который в подходящих условиях при достижении определенного значения эффективного потенциала металла (j_{Me}) и соответствующей ему плотности тока (i_a) может вызывать наступление пассивного состояния металла.

При изменении внешних условий пассивный металл может вновь перейти в активное состояние. Этот процесс называют депассивацией или активацией. Вещества или процессы, нарушающие пассивное состояние металлов или затрудняющие наступление пассивности, называются депассиваторами или активаторами.

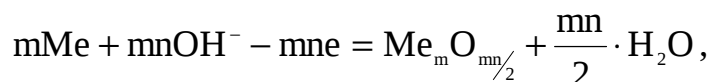
Депассиваторами являются:

- 1) восстановители, например H_2 , Na_2SO_3 и другие;
- 2) катодная поляризация (т.е. восстановление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим током) от внешнего источника постоянного тока или при работе пассивного металла в качестве катода в паре с другим металлом, являющимся анодом;
- 3) некоторые ионы, например H^+ , галогидные ионы (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} и другие), которые поэтому иногда называют активными ионами;
- 4) повышение температуры;
- 5) механическое нарушение пассивной поверхности металла, например царапание, если пассивный металл не находится в пассивирующей среде; на его поверхности возникают при этом гальванические пары царапина (анод) – неповрежденная пассивная поверхность (катод), в результате работы которой, катодный восстановительный процесс на пассивных участках оказывает депассивирующее действие.

Теории пассивности металлов

Предложено много теорий пассивности металлов. Это связано с трудностью объяснения всей сложной совокупности явлений, происходящих при переходе металлов из активного состояния в пассивное и обратно. Наиболее распространенными и признанными являются две теории: пленочная и адсорбционная.

Пленочная теория пассивности металлов ведет свою историю от высказанного в 1863 г. Фарадеем предположения согласно которому пассивное состояние обуславливается присутствием на поверхности металлов химически связанного кислорода. Эта теория связана с трудами В.А.Кистяковского, Эванса, Н.А.Изгарышева, А.М.Сухотина и др. Она объясняет пассивное состояние металлов возникновением тончайшей (порядка нескольких десятков или сотен ангстрем), часто невидимой защитной пленки продуктов взаимодействия металлов с окислителями. Чаще всего эта пленка представляет собой оксиды (например, Fe_3O_4 или Fe_8O_{11} на железе в HNO_3 , смешанный оксид Cr_2O_3 и CrO_2 на хrome в кислых средах). По теории Н.Д.Томашева, такая пленка образуется в качестве первичного нерастворимого продукта анодного процесса на анодных участках поверхности корродирующего металла, например по реакции



что происходит при потенциалах, более отрицательных, чем потенциал анодной реакции выделения кислорода, и приводит к сильному торможению анодного процесса. Пассивная пленка электропроводна и играет роль катода, в то время как анодный процесс протекает в порах

пленки рисунок 3.9.1 (а) под воздействием очень большой плотности тока, что создает условия для образования и перехода в раствор в небольшом количестве ионов металла высшей валентности (например, Fe^{3+} , Cr^{3+} ; рисунок 3.9.1 (б)).



- атомы металла;
- молекулы оксида;
- ион металла.

Рисунок 3.9.1 – Схематическое изображение пленочной пассивности металлов.

Поры закрываются вследствие образования пленки оксидов и снова возникают в других местах, где имеет место растворение пленки или ее катодное восстановление. Явление пассивности, по теории Г.В.Акимова, представляет собой динамическое равновесие между силами, создающими оксидную пленку (окислителями, анодной поляризацией) и силами, нарушающими ее сплошность (водородными и галоидными ионами, катодной поляризацией и др.).

Коррозионная стойкость металла в пассивном состоянии зависит от совершенства образующейся защитной пленки, количества и размеров ее пор, а устойчивость пассивного состояния определяется устойчивостью защитной пленки в данных условиях.

Адсорбционная теория пассивности металлов предполагает возникновение на металлической поверхности мономолекулярных ад-

сорбционных слоев кислорода, окислителя или других веществ сплошь заполняющих поверхность, или, по мнению части исследователей, наиболее активные участки поверхности (например, углы, ребра, кристаллические решетки металла). Адсорбционный кислород насыщает валентности всех (по мнению Таммана, Лангмюра) или наиболее активных поверхностных атомов металла и тем самым снижает его химическую активность. Защитное действие кислорода, адсорбированного даже на отдельных участках поверхности металла (по теории А.Н.Фрумкина, Я.М.Колотырина и др.) может быть также связано со значительным электрохимическим торможением анодного процесса растворения металла. Таким образом, явление пассивности состоит в сильном замедлении анодного процесса растворения металлов вследствие изменений заряда и свойств поверхности металлов, вызванных образованием на ней адсорбционных, фазовых или адсорбционно – фазовых пленок оксидов или других соединений

Перепассивация металлов.

Пассивное состояние металлов вызывается окислителями или анодной поляризацией. Однако устойчивость пассивного состояния часто бывает ограничена определенной концентрацией окислителя или значением потенциала металла при его анодной поляризации, превышение которого приводит к возрастанию скорости коррозии. Так, при концентрации HNO_3 более 94% наблюдается резкое увеличение скорости коррозии железа, такой же эффект наблюдается при анодной поляризации никеля в 1 н. растворе K_2SO_4 по достижении потенциалов положительнее +0,6 В. Нарушение пассивности металлов при окислительном воздействии коррозионной среды или при весьма сильной анодной поляризации называется *перепассивацией*. Явление

перепассивации металлов и сплавов возможно при производстве и переработке особо сильных окислителей. С коррозией металлов в условиях перепассивации можно бороться, применяя катодную защиту металла или вводя в коррозионную среду добавки восстановителей в целях сдвига потенциала металла или окислительного потенциала раствора до их значений, соответствующих пассивному состоянию металла.

Практическое значение пассивности металлов.

Пассивное состояние металлов имеет большое практическое значение. Коррозионная стойкость ряда металлов, например Al и Mg в воздухе и воде, Ti во многих коррозионных средах, часто бывает обусловлена их пассивностью. Коррозионную стойкость металлов можно увеличить, легируя их другими, более легко пассивирующими металлами. Так, например легирование сталей хромом (13 – 18% Cr) или хромом и никелем (18% Cr, 9% Ni) делает их нержавеющей и кислотоупорными. Пассивность углеродистых и низколегированных сталей в воде можно обеспечить, вводя в нее добавки окислителей – пассиваторов, таких как K_2CrO_4 , $NaNO_2$ и других.

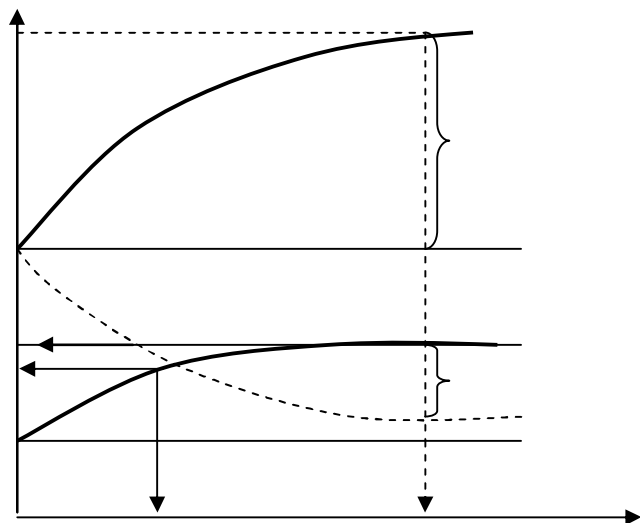
3.10 Методика решения задач

Пример 1. По поляризационным кривым 1,2 двух стандартных электродов определить:

- а) какой из электродов имеет большую величину поляризации;
- б) если из этих электродов построить гальванический элемент, то какой из них является катодом, какой анодом;
- в) приведите поляризационные кривые катода и анода для этого гальванического элемента;

г) отметьте на рисунке плотность тока, при которой потенциалы катода и анода будут равны.

Решение



При плотности тока i_x потенциалы электродов $\varphi_{1,i_x}^0, \varphi_{2,i_x}^0$

Тогда поляризация первого электрода равна

$$\eta_{1,i_x}^0 = \varphi_{1,i_x}^0 - \varphi_1^0, \text{ а второго}$$

$$\eta_{2,i_x}^0 = \varphi_{2,i_x}^0 - \varphi_2^0$$

Как видно из рисунка поляризация первого электрода больше второго. Поскольку стандартный потенциал первого электрода больше второго ($\varphi_1^0 > \varphi_2^0$), то первый выполняет роль катода, второй анода в образованном гальваническом элементе. При поляризации электродов в гальваническом элементе потенциал катода смещается в отрицательную сторону (влево), поэтому его поляризационная кривая (3) будет зеркальным отображением кривой (1). Точка пересечения кривых (2) и (3) определяет плотность тока, при которой ($\varphi_{k,i}^0 = \varphi_{a,i}^0$).

Пример 2. Рассчитайте концентрационную поляризацию электродов гальванического элемента:



если в ходе его работы активность ионов Al^{3+} возросла с 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а активность ионов Cr^{3+} уменьшилась с 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Как изменилась при этом ЭДС этого элемента?

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,7\text{В} \quad \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744\text{В}$$

Решение.

По уравнению Нернста рассчитываем исходные и конечные значения электродных потенциалов:

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{исх}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{3} \cdot \lg a_{\text{Al}^{3+}}^{\text{исх}} = -1,7 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = -1,7 - \frac{0,059 \cdot 2}{3} = -1,739\text{В}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{кон}} &= \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{3} \cdot \lg a_{\text{Al}^{3+}}^{\text{кон}} = -1,7 + \frac{0,059}{3} \lg 5 \cdot 10^{-1} = \\ &= -1,7 - \frac{0,059 \cdot 0,301}{3} = -0,783\text{В} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{исх}} &= \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{3} \cdot \lg a_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{исх}} = -0,744 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = \\ &= -0,744 - \frac{0,059 \cdot 2}{3} = -0,783\text{В} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{кон}} &= \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{3} \cdot \lg a_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{кон}} = -0,744 + \frac{0,059}{3} \lg 5 \cdot 10^{-4} = \\ &= -0,744 - \frac{0,059 \cdot 3,3}{3} = -0,809\text{В} \end{aligned}$$

Исходные значения ЭДС гальванического элемента

$$E^{\text{исх}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{исх}} - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{исх}} = -0,783 - (-1,739) = 0,956\text{В}$$

Конечное значение ЭДС:

$$E^{\text{кон}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{кон}} - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{кон}} = -0,809 - (-1,706) = 0,897\text{В}$$

В ходе работы гальванического элемента его ЭДС уменьшилась на

$$\Delta E = E^{\text{исх}} - E^{\text{кон}} = 0,956 - 0,897 = 0,059\text{В}$$

Концентрационная поляризация или диффузионное перенапряжение, алюминиевого электрода (анода) составляет:

$$\eta_{g.a} = \varphi_{Al^{3+}/Al}^{кон} - \varphi_{Al^{3+}/Al}^{исх} = -1,706 - (-1,739) = 0,033В$$

Аналогично находим для хромового электрода (катода)

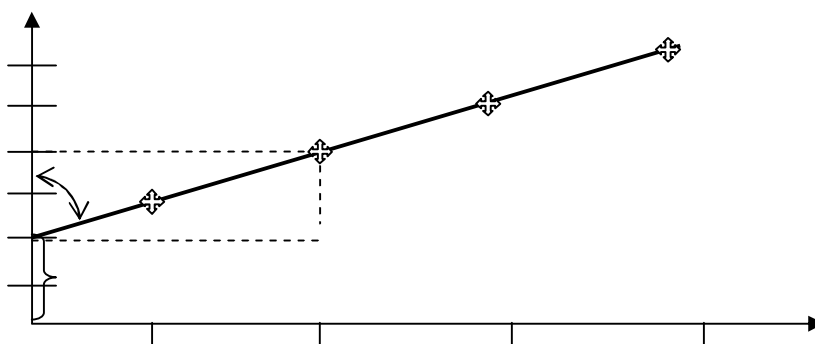
$$\eta_{g.k} = \varphi_{Cr^{3+}/Cr}^{кон} - \varphi_{Cr^{3+}/Cr}^{исх} = -0,809 - (-0,783) = -0,026В$$

Концентрационная поляризация электродов можно было рассчитать и по формуле:

$$\eta_{д.э} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a^{кон}}{a^{исх}} = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a^{кон}}{a^{исх}}$$

Пример 3. На основании экспериментальных данных определить тафелиевские константы а и в.

i, A/см ²	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴
η, В	0,7	0,8	0,9	1,0



Решение

Используя уравнение Тафеля $\eta = a + b \lg i$ представим экспериментальные данные графически в координатах $\eta - \lg i$ и из графика найдем а и в: $\operatorname{tg} \alpha = b = 0,1В$

3.11 Индивидуальные задания

1) Какова сила тока, идущего на выделение водорода на анодном электроде площадью 1 м² из щелочных растворов при поляризации электрода, равной 0,6 В, если Тафелевские константы при 298 К и $i=1A/см^2$ равны $a=0,96 В$, $b=0,12 В$. *Ответ:* $I=10 А$

2) Определите при н.у. объем водорода, выделившегося за 2 ч на цинковом электроде площадью 1 м^2 из кислотного раствора, если поляризация электрода составила $0,76 \text{ В}$, а Тафелевские константы при 298 К и $i=1 \text{ А/см}^2$ равны $a=1,24 \text{ В}$, $b=0,12 \text{ В}$. *Ответ:* $V_{\text{H}_2} = 0,84 \text{ л}$

3) Рассчитайте диффузионное перенапряжения (концентрационную поляризацию) анода при 298 К , если в процессе работы гальванического элемента $(-)\text{Pt}|\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{H}^+||\text{H}_2, \text{Pt}(+)$ активность ионов цинка изменилась от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л, $a_{\text{H}^+}=10^{-3}$ моль/л. Как изменилась при этом ЭДС этого элемента, если перенапряжение водорода составляет $0,1 \text{ В}$? *Ответ:* $\eta_{\text{д}}=0,59 \text{ В}$ Е уменьшилась на $0,159 \text{ В}$

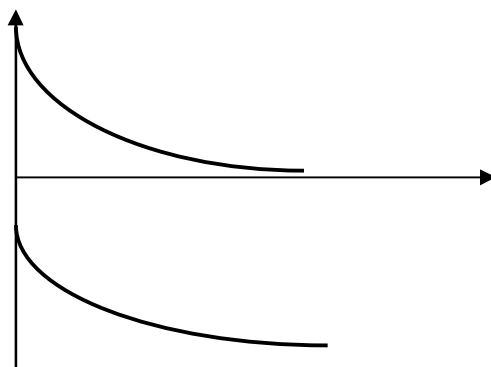
4) По поляризационным кривым 1, 2 двух электродов определите:

а) электрод с большей величиной поляризации (величины поляризации покажите на рисунке);

б) какой из этих электродов будет катодом и анодом, если они являются электродами электролитической ячейки;

в) приведите поляризационные кривые анода и катода для этой электролитической ячейки;

г) приведите поляризационные кривые анода и катода, если из этих электродов построить гальванический элемент.



5) Рассчитайте потенциалы водородных электродов при 298 К в растворах с $\text{pH}=3$, если они работают в составе гальванических элементов один – в качестве анода, другой в качестве катода, и их поляризации составили $+0,07$ В и $-0,2$ В. *Ответ:* $j_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{K}} = -0,377 \text{ В}$

$$j_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{a}} = -0,107 \text{ В}$$

6) При работе гальванического элемента $(-)\text{Cu} | \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} \parallel (\text{pH}3) | \text{H}_2, \text{Cu}(+)$ концентрационная поляризация цинкового электрода составила $0,1$ В, а перенапряжение водорода на меди – $0,36$ В. Какой стала активность ионов цинка в растворе, если их исходная активность составляла 10^{-3} моль/л? Чему стала равняться эдс этого гальванического элемента при 298 К? *Ответ:* $a_{\text{Zn}^{2+}} = 2,45$ моль/л; $E=0,215$ В.

7) Определите начальную активность Ag^+ – ионов, если к концу работы гальванического элемента $(-)\text{Ag} | \text{Zn} | \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ | \text{Ag}(+)$ их активность равнялась $0,20$ моль/л, концентрационная поляризация серебрянного электрода составила $0,1$ В. Рассчитайте эдс гальванического элемента в начальный момент, если исходная активность Zn^{2+} – ионов была равна 10^{-3} моль/л. $\varphi^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,763 \text{ В}$; $\varphi^0 \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,799 \text{ В}$. Расчеты провести для $T=298 \text{ К}$. *Ответ:* $a_{\text{Ag}^+} = 9,91$ моль / л; $E = 1,71 \text{ В}$.

4 КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

4.1 Внутренние и внешние факторы коррозии металлов.

Скорость и характер процесса коррозии металла зависят от многих факторов, действующих одновременно.

Термодинамическая устойчивость металла

Термодинамически устойчивый металл не корродирует. Для оценки возможности самопроизвольного коррозионного разрушения металла необходимо определить знак изменения изобарно-изотермического потенциала этого процесса ΔG_T или сравнить значения обратимых потенциалов анодного и катодного процессов: $(\varphi_a)_{обр}$ и $(\varphi_k)_{обр}$. Соответствующие расчеты показывают, что в атмосфере воздуха и водных растворах электролитов большинство металлов термодинамически неустойчиво. Так, если Aq , Cu , Pb и Hq не подвержены коррозии с водородной деполяризацией, то в присутствии кислорода все они термодинамически не устойчивы, т.к. возможна их коррозия вследствие кислородной деполяризации. Хотя между коррозионной стойкостью металлов, которая характеризуется скоростью протекания термодинамически возможных электрохимических коррозионных процессов, и их термодинамическими характеристиками например, $(\varphi_{me})_{обр}$ и наблюдается некоторое соответствие (щелочные и щелочно-земельные металлы, например, наименее устойчивы, а благородные металлы наиболее устойчивы), однако между ними нет простой однозначной зависимости. Металл, нестойкий в одних условиях, в других условиях часто оказывается стойким.

Положение металла в периодической системе элементов

Д.И.Менделеева.

Так как скорость электрохимической коррозии металлов является функцией многих факторов, положение металла в периодической системе элементов не характеризует однозначно его коррозионную стойкость; однако ряд закономерностей и периодически повторяющихся свойств можно проследить в этой системе и в отношении коррозионной характеристики металлов.

Наиболее коррозионно неустойчивые металлы находятся в подгруппах «А» 1 и 2 групп периодической системы (это щелочные и щелочно – земельные металлы. Металлы, подгрупп «А», начиная со второй, склонны образовывать пассивные пленки или пленки труднорастворимых вторичных продуктов коррозии, защитные свойства которых часто определяют коррозионную стойкость металлов. Способность пассивировать у этих металлов в каждой подгруппе растет снизу вверх, т.е. с уменьшением их атомных масс и увеличением ионизационных потенциалов. Коррозионная стойкость металлов подгрупп «В» в значительной мере определяется их термодинамической устойчивостью (которая растет в каждой подгруппе сверху вниз, то есть с увеличением их атомного номера и уменьшением ионизационных потенциалов) и реже – образующимися защитными пленками (например, AgCl , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, PbSO_4). Наиболее коррозионностойкие металлы находятся внизу группы переходных элементов (Os, Ir, Pt) и в группе 1 «В» (Al).

Состояние поверхности металла

Тонкая обработка поверхности металла (тонкая шлифовка, полировка), как правило, повышает коррозионную стойкость металлов, облегчая образование более совершенных и однородных пассивных и других защитных пленок. На гладкой полированной поверхности металла условия для капиллярной конденсации водяных паров при атмосферной коррозии менее благоприятны. Грубая обработка увеличивает истинную поверхность и поверхностную энергию (за счет наклепа металла), а также затрудняет формирование защитных пленок. Наиболее активна свежеработанная поверхность металла, на которой легко возникают коррозионные очаги. Для ее защиты применяют пассивирование в различных растворах, временные смазки и др.

Границы устойчивости твердых растворов

Тамман установил, что коррозионная стойкость твердых растворов, полностью гомогенных и при отсутствии заметной диффузии, при легировании менее устойчивого металла более устойчивым изменяется не непрерывно, а скачками. Резкое изменение коррозионной стойкости происходит, когда концентрация легирующего элемента достигает $1/8$ атомной доли или величины кратной этому числу, т.е. $2/8$, $3/8$, $4/8$ и т.д. атомной доли – правило $n/8$ Таммана. Положение границы устойчивости (значение n) зависит не только от системы твердых растворов, но и от реагента, т.е. его агрессивности и внешних условий, в частности от температуры.

Правило Таммана было подтверждено, многими учеными на большом числе примеров.

Структурная гетерогенность сплавов и величина зерна

Гетерогенность сложно влияет на коррозионную стойкость сплавов.

1) Влияние анодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость зависит от характера распределения анодной фазы сплава:

а) если анодная фаза присутствует в незначительном количестве в виде равномерно распределенных включений, то при взаимодействии сплава с электролитом эти включения будут быстро вытравлены с поверхности и она станет более или менее однородной.

В этом случае заметного влияния гетерогенности сплава на коррозионную стойкость не наблюдается.

б) если анодная фаза, содержащаяся в сплаве даже в относительно небольшом количестве, распределена так, что она непрерывно пронизывает весь сплав, то это приводит к ускорению коррозии: коррозия проникает вглубь металла, частицы катодной составляющей при этом выпадают и обнажаются новые участки анодной составляющей.

2) Влияние катодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость зависит от характера контроля коррозионного процесса:

а) если коррозионный процесс контролируется преимущественно перенапряжением катодной реакции (коррозия металлов в неокислительных кислотах или энергично перемешиваемых нейтральных растворах), то катодные включения, например карбиды в сталях, графит в чугунах, CuAl_2 в дюралюминии, облегчают протекание катодного процесса, снижая его перенапряжение, и тем самым увеличивают скорость коррозии сплава;

б) если коррозионный процесс контролируется преимущественно диффузией катодного деполяризатора (коррозия металлов в неподвижных нейтральных растворах), то введение катодных примесей в особо чистые металлы приводит к увеличению путей диффузии деполяризатора, а следовательно и скорости коррозии сплава;

в) если имеет место катодный диффузионно-кинетический контроль протекания коррозионного процесса, то катодная структурная составляющая увеличивает скорость коррозии сплава, но в меньшей степени, чем при чисто кинетическом контроле. Таким образом, электрохимическая гетерогенность сплава, в зависимости от условий, может или не влиять на коррозионную стойкость металлов, или увеличивать или уменьшать ее.

Опытные данные по коррозии ряда металлов и сплавов указывают на то, что величина зерна мало влияет на скорость коррозии.

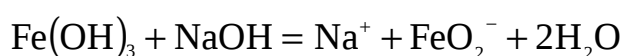
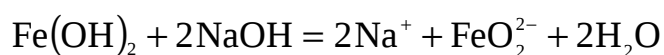
К внешним факторам электрохимической коррозии металлов относятся факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии: температурой, давлением, скоростью движения среды, внешней поляризацией и др.

Водородный показатель pH раствора

Все металлы по зависимости скорости электрохимической коррозии от pH раствора можно разбить, согласно данным А.Я.Шаталова, на пять групп (рисунок 4.1.1)

а) металлы с высокой коррозионной стойкостью достаточно устойчивые в кислотных, нейтральных и щелочных средах (Au, Pt, Ag), скорость коррозии которых практически не зависит от pH (рисунок 4.11.);

б) металлы, малостойкие в кислотных и недостаточно стойкие в нейтральных и коррозионностойкие в щелочных растворах (Mg, Mn, Fe), стойкость которых обусловлена защитными гидроксидными пленками, растворимыми в кислотах и малорастворимыми в щелочных растворах (рисунок б.); правда у железа при повышенных температурах и $\text{pH} > 14$ коррозия начинает возрастать в результате растворения гидроксидной пленки с образованием гипоферрит- и ферритионов;



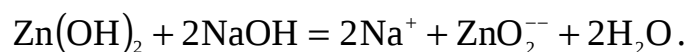
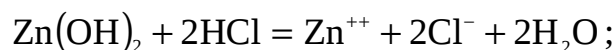
в) металлы, неустойчивые в кислых, но коррозионностойкие в щелочных средах (Ni, Co, Cd) благодаря высоким защитным свойствам оксидных и гидроксидных пленок (рисунок в.)



Рисунок 4.1.1 - Основные типы кривых зависимости скорости коррозии металлов (K) от pH среды.

г) металлы, коррозионностойкие в кислотных, но неустойчивые в щелочных растворах (Ta, Mo, W), что обусловлен кислым характером их защитных пленок (рисунок г)

д) металлы, коррозионностойкие в нейтральном растворе, неустойчивые как в кислотных так и в щелочных растворах (Zn, Al, Sn, Bi, Cu), что обусловлено амфотерными свойствами их защитных оксидных и гидроксидных пленок, растворимых в кислотах и щелочах, например:



Для каждого металла характерно определенное значение pH растворов, при которых скорость коррозии минимальна:

Таблица 4.1.1 – Значения pH растворов для электрохимической коррозии металлов, имеющих минимальную скорость коррозии

Al	pH=7	Pb	pH=8	Sn	pH=9	Fe	pH=14
Zn	pH=10	Bi	pH=10	Cu	pH=11		

Зависимость скорости коррозии металлов от pH растворов может быть осложнена образованием труднорастворимых защитных пленок (например, PbSO_4 на свинце в H_2SO_4 на железе в концентрированной H_2SO_4) или пассивированием (например, Fe в крепкой HNO_3). Таким образом, для скорости электрохимической коррозии металлов в кислых растворах имеет место существенное значение не только величина pH, но и природа кислоты.

Замедлители электрохимической коррозии металлов.

Замедлителями или ингибиторами коррозии называются вещества, которые при введении их в коррозионную среду в незначительном количестве заметно снижают скорость электрохимической коррозии металла или сплава.

По своей природе замедлители коррозии бывают ионными или молекулярными соединениями. Замедлители адсорбируются на поверхности корродирующего металла электростатически (адсорбция ионов и полярных молекул за счет кулоновских сил при соответствующем знаке заряда поверхности металла) или специфически (адсорбция поверхностно-активных ионов и молекул за счет молекулярных ван-дер-ваальсовых сил), или химически (хемосорбция ионов и

молекул за счет валентных сил химического сродства); возможна также адсорбция их вследствие одновременного действия разных сил.

По механизму тормозящего действия на электрохимический процесс коррозии замедлители подразделяют на анодные, катодные, экранирующие (пленкообразователи) и смешанные. Замедлители, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла, или тормозят протекание анодного или катодного процесса электрохимической коррозии, или, образуя экранирующую пленку, изолируют металл от электролита, или имеют смешанный характер замедляющего действия.

Ускорители электрохимической коррозии металлов.

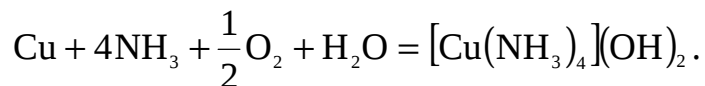
Ускорителями или стимуляторами коррозии называются вещества, которые при введении в коррозионную среду в незначительном количестве заметно увеличивают скорость электрохимической коррозии металлов.

Анодные ускорители – вещества, увеличивающие скорость анодного процесса электрохимической коррозии металлов:

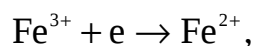
а) активные ионы (например, Cl^- , Br^- , I^-), адсорбируясь на поверхности пассивной оксидной пленки, вытесняют и замещают в ней ионы кислорода, что делает ее растворимой и приводит к образованию пор с соответствующим ускорением анодного процесса или облегчает его протекание вследствие изменения скачка потенциала в двойном слое;

б) комплексообразователи (например, NH_3 , CN^-), связывая ионы растворяющегося металла в слабодиссоциированном комплексе, сильно уменьшают их активность и, следовательно, понижают термодинамическую устойчивость металлов и анодную концентрационную

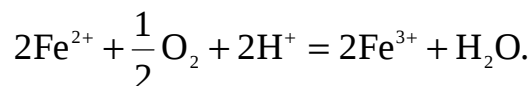
поляризацию. Так, например, аммиак в присутствии кислорода сильно ускоряет процесс растворения меди и медных сплавов по реакции:



Катодные ускорители – вещества, увеличивающие скорость катодного процесса электрохимической коррозии металлов. Катодными ускорителями являются ионы металлов с переменной валентностью (например, $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$). На катоде ион с повышенной валентностью действует как деполяризатор:



а в растворе образовавшийся ион с пониженной валентностью вновь окисляется кислородом:



Таким образом, имеет место непрерывная регенерация дополнительного деполяризатора, растворимость которого значительно больше, чем кислорода в водных растворах, что и ускоряет коррозионный процесс.

Температура и давление.

Температура оказывает в большинстве случаев значительное влияние на скорость электрохимической коррозии металлов, так как изменяет скорость диффузии, перенапряжение анодных процессов, степень анодной пассивности, растворимость деполяризатора и вторичных продуктов коррозии.

1) При коррозии металлов в неокислительных кислотах (например, в растворах H_2SO_4 или HCl), протекающей с водородной деполяризацией, повышении температуры электролита снижает перенапряжение H_2 и на-

блюдается экспоненциальная зависимость скорости коррозии от температуры, которую можно приближенно выразить уравнением:

$$K_m^- = A \cdot e^{-Q/RT},$$

где K_m^- - отрицательный показатель скорости коррозии; A - постоянная, формально равная K_m^- при $T=\infty$, или $\frac{1}{T}=0$; Q - эффективная энергия активации процесса; R - газовая постоянная, T - абсолютная температура.

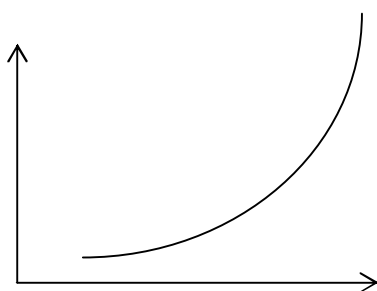
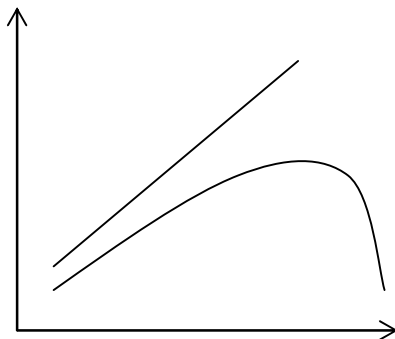


Рисунок 4.1.2 - Зависимость скорости коррозии (П) железа в 18% соляной кислоте от температуры.

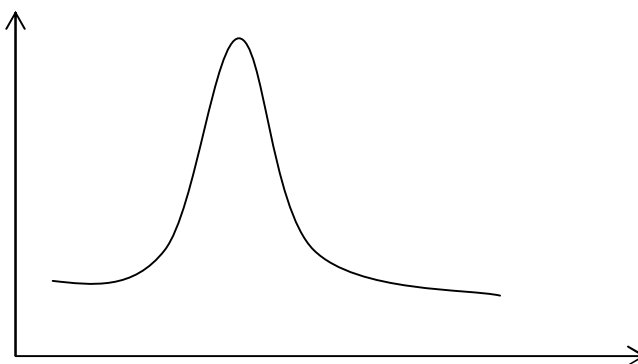
2) При коррозии металлов в нейтральных электролитах, протекающей с кислородной деполяризацией, повышение температуры снижает перенапряжение ионизации кислорода, ускоряет диффузию кислорода к поверхности корродирующего металла, но уменьшает растворимость O_2 . Если O_2 не может выделяться из раствора при повышении температуры (замкнутая система, например, паровой котел), то скорость коррозии Fe непрерывно растет. Если O_2 выделяется (например, открытый водонагревательный бак), то зависимость имеет вид кривой с максимумом).



где 1 – закрытая система; 2 – открытая система

Рисунок 4.1.3 – Зависимость скорости коррозии (I) железа в воде от температуры.

3) В ряде случаев влияние температуры на скорость коррозии металла обусловлено изменением свойств защитной пленки. Так, например, при коррозии Zn в дистиллированной воде скорость процесса при повышении температуры от 50° растет, доходит до максимума, а затем резко падает. Это объясняется тем, что в области температур $50 - 95^{\circ}$ на металле образуется зернистая, плохо пристающая к нему пленка вторичных продуктов коррозии со слабыми защитными свойствами, в то время как выше и ниже этой температурной области образуется плотная, хорошо пристающая к металлу пленка с высокими защитными свойствами.



Риснок 4.1.4. – Зависимость скорости коррозии цинка в дистиллированной воде от температуры

4) Вследствие различного влияния повышения температуры на протекание анодного и катодного электродных процессов электрохимическая коррозия на разных металлах может значительно измениться не только скорость коррозии, но и полярность электродов. Например, гальваническая пара Fe – Zn в горячей водопроводной воде меняет свою полярность так: потенциал цинка облагораживается и цинк становится катодом по отношению к железу, потенциал которого с повышением температуры становится отрицательным.

5) Неодинаковая температура отдельных участков металла конструкции (например, в котельных установках, в теплообменной аппаратуре) приводит к возникновению термогальванических коррозионных пар, в которых более нагретый участок металла является, как правило, анодом и подвергается усиленной коррозии.

Основные причины ускоряющего влияния давления на электрохимическую коррозию металлов следующие:

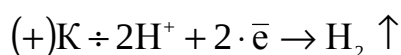
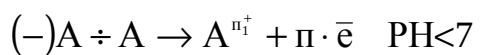
- а) изменение растворимости газов, участвующих в коррозионном процессе, например ускорение коррозии стали в водных растворах при повышении давления воздуха, кислорода или углекислоты;
- б) облегчение процессов гидролиза растворенных в воде солей;
- в) появление механических напряжений в металле.

4.2 Коррозионное разрушение эвтектического сплава

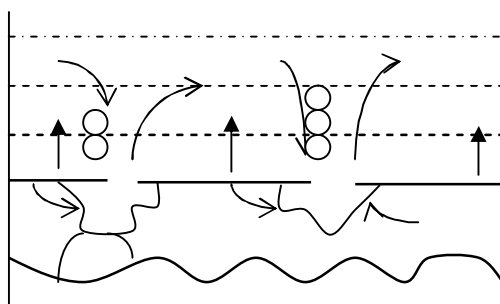
Коррозионное разрушение эвтектического сплава обусловлено его неоднородностью по химическому и фазовому составу. При контакте с электролитом может происходить либо его селективная коррозия (рисунок 4.2.1 (а)) (вытравливание из поверхностного слоя более активного металла), либо интеркристаллитная (рисунок 4.2.1 (б)) (когда более активный металл весь входит в состав эвтектики, разделяю-

щей кристаллические зерна металлов. Из-за малой поверхности зерен «А» в эвтектике (сплав 2-2) плотность тока большая, поэтому разрушение эвтектики происходит в глубину.

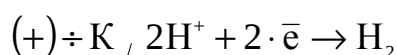
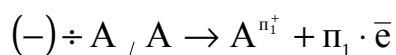
$$\varphi_{A^{n_1+}/A}^0 < \varphi_{B^{n_2+}/B}^0,$$



сплав 1-1



$$\varphi_{A^{n_1+}/A}^0 < \varphi_{B^{n_2+}/B}^0,$$



сплав 2-2

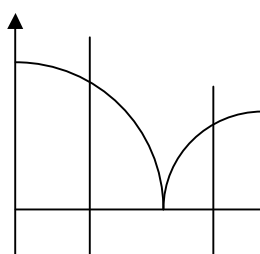
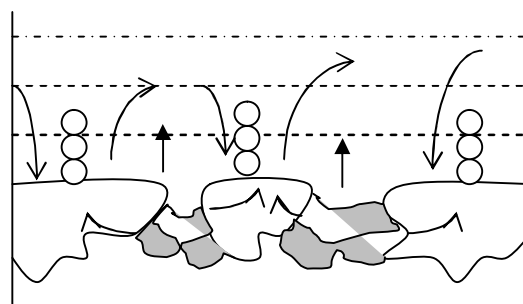


Рисунок 4.2.1 – Схема коррозионного разрушения эвтектического сплава.

4.3 Коррозия железа под каплей воды

Коррозия железа под каплей воды вызвана неоднородностью коррозионной среды, обусловленной в данном случае неравномерной аэрацией капли (неодинаковым доступом воздуха к ее различным слоям), вследствие чего со временем в периферических (наружных) слоях

капли (непосредственно соприкасающихся с воздухом) содержание нерастворенного кислорода становится выше, чем в центральных (внутренних) $(C_{O_2})_1 \neq (C_{O_2})_2$. В образующемся концентрационном гальваническом элементе центральная часть смоченной поверхности металла является анодным участком (А) и подвергается разрушению, а периферическая (в виде кольца) – катодным (К), на котором протекает процесс восстановления растворенного кислорода (рисунок 4.3.1) После высыхания капли в ее центре обнаруживается углубление, а иногда даже отверстие (для пластин толщиной 0,1...0,2 мм). Такие процессы часто наблюдаются при атмосферной и почвенной коррозии железных и стальных изделий (троса, стопки листов и др.) – точечная коррозия, переходящая в питтинг. Следует отметить, что хотя конечный продукт коррозии (ржавчина) нерастворим, однако, он не препятствует процессу растворения металла, поскольку формируется за пределами анодного участка (на границе соприкосновения его с катодным) в виде кольца внутри капли.

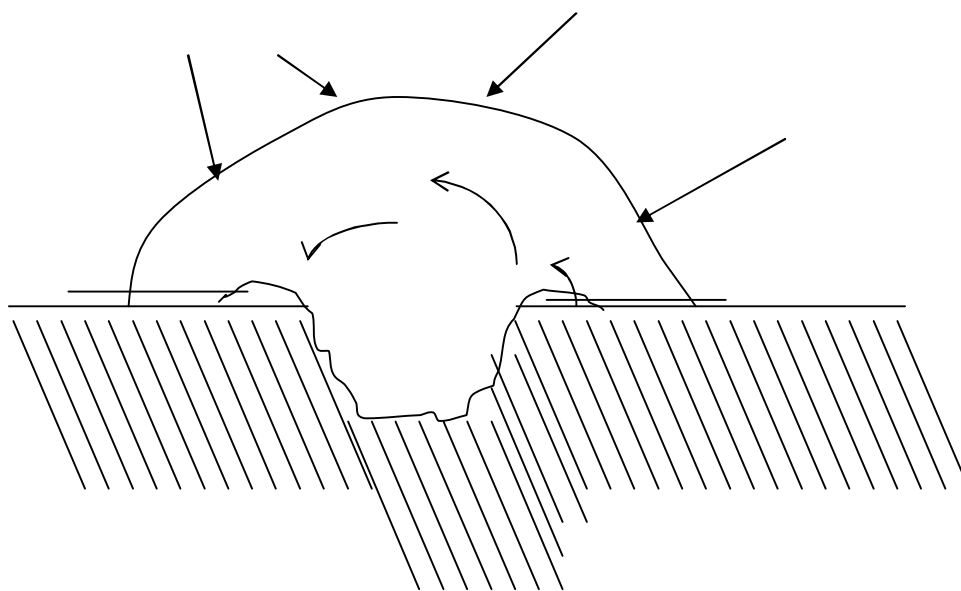


Рисунок 4.3.1 – Схема коррозии железа под каплей воды.

4.4 Коррозия при контакте двух металлов

Коррозия при контакте двух металлов – наиболее распространенный случай электрохимической коррозии, поскольку часто в одном узле сочетаются детали из разных металлов. Рассмотрим коррозию двух листов железа, соединенных медными заклепками. Возникает коррозионный гальванический элемент:



в котором железо является анодом $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ а медь катодом $\left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,338\text{В}\right)$. Анодный процесс представляет собой растворение железа, катодный будет определяться видом и составом коррозионной среды.

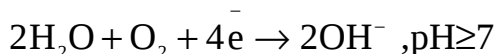
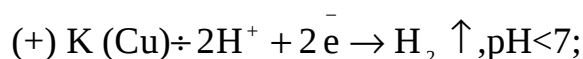
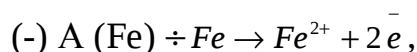
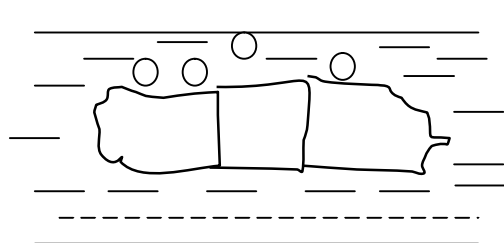


Рисунок 4.4.1 – Коррозия при контакте двух металлов.

Часто в роли катодов в коррозионных микрогальванических элементах выступают включения: неметаллов, оксидов, нитридов, карбидов и др. В частности в чугуне – это микровключения графита, в стали – кристаллиты цементита (Fe_3C).

На рисунке 4.4.1 приведена схема коррозионного разрушения углеродистой стали с кислородной и водородной деполяризацией.

Коррозионный микрогальванический элемент образуется из зерен железа (А) и его соединения (К) – карбида железа Fe_3C .

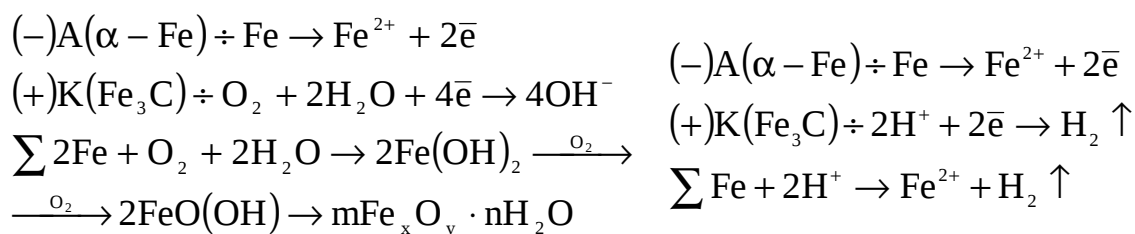
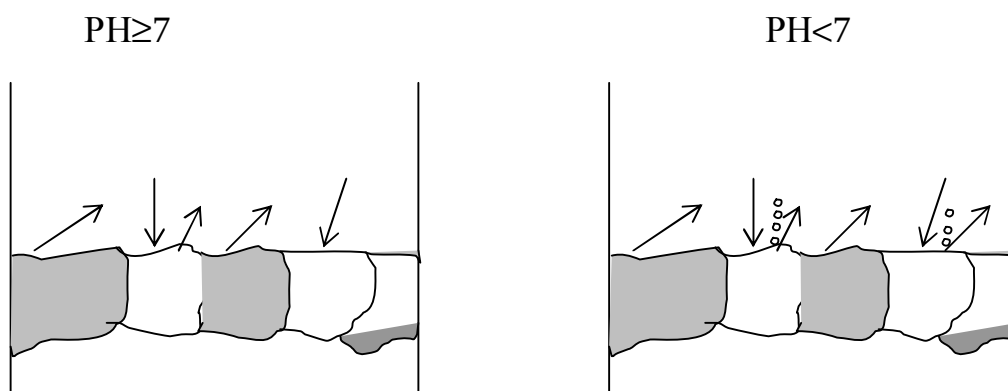


Рисунок 4.4.2 – Схема коррозионного разрушения стали с кислородной и водородной деполяризацией.

4.5 Коррозия изделий, находящихся в напряженном состоянии

Различный уровень внешних и внутренних напряжений является причиной их коррозионного разрушения. Если пластинку из металлического материала (стали, дюралья, титанового сплава) согнуть и в напряженном состоянии погрузить, например, в кислотную ($\text{pH} < 7$) коррозионную среду, то растянутый (внешний) слой начнет корродировать и на нем через короткое время возникнут трещины, а внутренний (сжатый) слой будет оставаться без изменений (рисунок 4.5.1).

PH<7

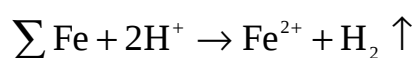
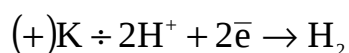
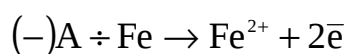
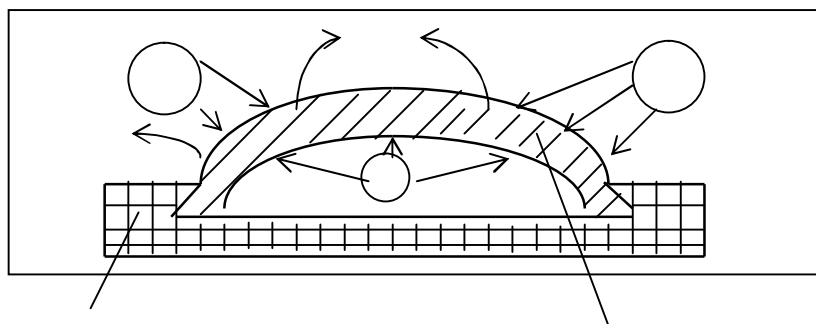


Рисунок 4.5.1 – Схема коррозионного разрушения детали в напряженном состоянии.

Под действием механических напряжений изменяется потенциал растворения металла: потенциал растянутого слоя металла будет меньше потенциала металла без напряжения, а потенциал сжатого слоя, наоборот, больше потенциала металла без напряжения на величину $\Delta\phi$. В связи с этим внешняя поверхность будет являться анодной, внутренняя – катодной. Возникающий при этом гальванический элемент будет иметь ЕДС равную $2\Delta\phi$.

Коррозия под напряжением приводит к транскристаллитному расстрескиванию или к так называемой «ножевой» коррозии. Подвергая детали термической обработке, снимают в них остаточные напряжения, а искусственно созданные при сгибании упругие напряжения переводят в пластические. При этом разности потенциалов не возникает, а следовательно, коррозии не происходит.

4.6 Коррозия в естественных условиях

Сюда относится атмосферная, подземная и морская коррозия. Они в большинстве случаев протекают по электрохимическому механизму и, как правило, с кислородной деполяризацией. Коротко остановимся на некоторых особенностях их протекания.

Атмосферная коррозия – это разрушение поверхности металлов во влажных средах при температуре окружающей среды. В условиях промышленной атмосферы (загрязненной CO_2 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl , частицами солей, угольной пылью) она может протекать с водородной деполяризацией (интенсифицируясь под действием так называемых «кислотных» дождей $\text{pH} < 4$, основными агрессивными компонентами, которых являются H_2SO_4 и HNO_3 , образующиеся из выбрасываемых в атмосферу SO_2 , SO_3 , и NO_2). На скорость атмосферной коррозии влияют характер атмосферы и ее влажность, температура и продолжительность воздействия, состав металла и состояние его поверхности.

Основной фактор, определяющий механизм и скорость коррозии – степень увлажнения поверхности корродирующих металлов. По степени увлажнения корродирующей поверхности металлов различают следующие типы атмосферной коррозии металлов:

1) мокрую атмосферную коррозию – коррозию при наличии на поверхности металла видимой пленки влаги;

2) влажную атмосферную коррозию – при наличии на поверхности металла тончайшей, невидимой пленки влаги, которая образуется в результате капиллярной, адсорбционной или химической конденсации при относительной влажности воздуха ниже 100%;

3) сухую атмосферную коррозию – коррозию при полном отсутствии пленки влаги на поверхности металла.

Деление это условно, так как в практических условиях возможны взаимные переходы одного типа коррозии в другой.

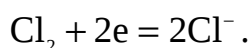
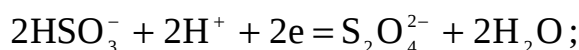
По механизму протекания процесса атмосферная коррозия подразделяется на электрохимическую (мокрую и влажную) и химическую (сухую).

Механизм сухой атмосферной коррозии аналогичен процессу образования и роста на металле пленок продуктов коррозии. Процесс сухой атмосферной коррозии сначала протекает быстро, но с большим торможением во времени так, что через некоторое время (порядка нескольких или десятков минут) устанавливается практически постоянная и незначительная скорость, что обусловлено невысокими температурами атмосферного воздуха.

Мокрая атмосферная коррозия металлов по своему механизму приближается к электрохимической коррозии при полном погружении металла в электролит, отличаясь от нее меньшей затрудненностью диффузии кислорода тонкими слоями электролита и наличием энергичного самоперемешивания электролита в этих тонких слоях конвекцией.

Примеси воздуха очень сильно влияют на скорость атмосферной коррозии металлов:

а) посторонние не входящие в элементарный состав воздуха газы (SO_2 , SO_3 , H_2S , NH_3 , Cl_2 , HCl), попадая в пленку влаги на поверхности корродирующего металла, увеличивают ее электропроводность и гигроскопичность продуктов коррозии (например, SO_3 , HCl), действуют как депассиваторы (например, HCl , SO_2) или комплексообразователи (NH_3), а также как катодные деполяризаторы (SO_2 , Cl_2):



б) твердые частицы, попадающие из воздуха на корродирующую поверхность металла, могут быть сами коррозионно-активными, например NaCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, действуя как депассиваторы (NaCl , NaSO_4) или комплексообразователи $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, а также увеличивая электропроводность пленки электролита и гигроскопичность продуктов коррозии, облегчающими капиллярную конденсацию влаги.

Коррозионные разрушения металлических конструкций в почвах и грунтах называют подземной коррозией. Ей подвержены различные трубопроводы, кабели, опоры, сваи, резервуары и др. Почва и грунты представляют одну из наиболее сложных по химическому составу и структуре коррозионных сред. В их составе можно выделить твердую, жидкую, газовую и биологическую составляющие, соотношение которых значительно изменяется на отдельных участках поверхности земли. К характеристикам почв и грунта относятся влажность, пористость, кислотность, солевой состав и др. Поры грунта занимают электролиты, содержащие минеральные соли и растворенные газы (O_2 , CO_2 , N_2). Для подземной коррозии характерны язвенные и точечные разрушения, располагающиеся в нижней части трубопроводов.

Коррозия блуждающими токами (электрокоррозия) является особыми видами электрохимической коррозии в естественных условиях. Блуждающими называются токи, ответвляющиеся от своего пути. Их источником являются рельсовые пути трамвайных и электрических дорог, электросварочные аппараты, установки катодной защиты, электролизеры. Коррозия может вызываться как переменным так и постоянным током, однако действие последнего более опасно. Коррозионные разрушения обычно бывают локального типа. Ток, ответвляющийся в почву, вызывает в месте ответвления коррозию рельса

(анодный участок). Входя в трубопровод, ток катодно поляризует участок входа. Пройдя определенное расстояние по трубопроводу, ток вновь возвращается в рельс. Место выхода тока – это анодный участок на трубопроводе, где идет интенсивное разрушение металла. Блуждающие токи могут иметь радиус действия, исчисляемый десятками километров.

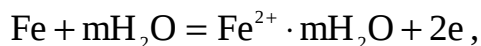
Коррозии в морской воде подвержены суда, металлические сооружения портов, нефтепромыслов, гидросамолеты, и вертолеты. Морская вода обладает хорошей электрической проводимостью из-за содержания в ней растворенных солей и газов, ее pH колеблется от 7,2 до 8,6. В ней содержится большое количество микроорганизмов, способствующих ускорению коррозии и обрастанию соприкасающихся с водой металлоконструкций. Наиболее опасным является то, что она содержит значительное количество Cl^- ионов, являющиеся ионами-активаторами, препятствующими образованию пассивных пленок на поверхности металла. Коррозия в морской воде протекает исключительно с катодным контролем и наиболее интенсивно развивается в зоне, где происходит периодическое смачивание поверхности металла. Существенно ускоряет коррозию движение морской воды, когда возникает кавитационная коррозия.

4.7 Коррозия железа, стали и чугуна

Стандартный электродный потенциал железа соответствует малой его устойчивости, а по пассивируемости железо занимает среди металлов среднее положение. На величину электродного потенциала и скорости коррозии железа большое влияние оказывает кислород: с увеличением концентрации кислорода в растворе или облегчением его переноса с поверхности железа (например, перемешиванием электро-

лита) потенциал его становится положительнее, т.е. уменьшается степень катодного процесса.

Корродируя, железо переходит в раствор в виде двухвалентных ионов:



которые при $\text{pH} > 5,5$ образуют труднорастворимый гидрат закиси железа белого цвета $\text{Fe}(\text{OH})_2$, далее $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и при дальнейшем превращении этих продуктов образуются сложные гидратированные оксиды $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – ржавчина. В кислых растворах наблюдается равномерная коррозия железа, в нейтральных и щелочных растворах местная (язвенная и точечная) коррозия, а в крепких растворах щелочей, особенно при повышенной температуре, – межкристаллитная коррозия.

Железо, сталь и чугун неустойчивы в кислых растворах, кроме концентрированных HNO_3 (при C_{HNO_3} от 40 – 50 до 94% они пассивируются), H_2SO_4 (при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 70\%$ они покрываются нерастворимой в H_2SO_4 защитной пленкой FeSO_4) и их смесей (кроме чугуна, так как в этих смесях происходит своеобразное разрушение его вследствие окисления графита), H_3PO_4 и ее солей (в этих растворах они покрываются защитной труднорастворимой пленкой $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) и 70-90% HJ (в этих растворах железо и сталь покрываются пленкой FeF_2 , нерастворимой в крепкой HJ). Железо, сталь и чугун мало устойчивы в нейтральных растворах и атмосфере (образующаяся на их поверхности ржавчина обладает слабыми защитными свойствами); хорошо устойчивы в щелочных растворах (в них образующийся $\text{Fe}(\text{OH})_2$ обладает высокими защитными свойствами, обусловленными очень низкой растворимостью) и неустойчивы в крепких ($\text{pH} > 14$) растворах щелочей, (что связано с образованием гипоферритов и ферритов; при по-

вышенной температуре и механических нагрузках это приводит к щелочной хрупкости). Повышенная коррозионная стойкость этих материалов наблюдается также в растворах карбонатов и силикатов, что обусловлено образованием нерастворимых защитных пленок.

Способы производства стали (мартеновский, конвертерный) влияют на ее коррозионную стойкость вследствие различия в химическом составе, обусловленном особенностями этих способов и назначением получаемой стали. Состав железоуглеродистых сплавов может по-разному сказываться на их коррозионной стойкости. Из трех основных структурных составляющих железоуглеродистых сплавов (феррита, цементита и графита) первый обладает наименьшей коррозионной стойкостью, а последний наибольшей. Цементит и графит обычно имеют в электролитах более положительные потенциалы, чем феррит, и являются по отношению к нему катодами. В процессе выплавки в железоуглеродистые сплавы попадают S, P, Si, Mn, иногда Cu, Cr, Ni.

Повышение содержания в железоуглеродистых сплавах катодного компонента – углерода увеличивает скорость их коррозии в не-пассивирующих растворах кислот за счет снижения перенапряжения водорода, меньше влияет на скорость коррозии в неподвижных нейтральных растворах (преобладание диффузионного контроля) и уменьшает скорость коррозии, способствуя пассивированию сплавов в определенных условиях (преобладание анодного контроля).

Сера заметно снижает коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов в кислотах и атмосфере: участки защитной пленки около сернистых включений FeS и MnS защищают сплав хуже, чем нормальная оксидная пленка. Кроме того, сульфиды, разрушаясь в

электролите, образуют H_2S , который заметно повышает скорость коррозии.

Фосфор несколько повышает стойкость железоуглеродистых сплавов против атмосферной коррозии, особенно при наличии в них меди и хрома.

Кремний при наличии его в стали 0,1-0,3% и в чугунах 1-2% не оказывает влияния на коррозионную стойкость, а при содержании свыше 1% в стали и 3% в чугуне несколько понижает стойкость в связи с ухудшением по отношению к щелочам защитных свойств пленки, содержащей оксид кремния. Коррозионная стойкость железоуглеродистых сплавов повышается только при высоком содержании кремния (порядка 14%).

Марганец практически мало влияет на коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов.

Медь значительно повышает коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов в атмосфере и воде, не содержащей депассивирующих ионов (например Cl^-), даже при незначительном ее содержании.

Хром как элемент легкопассивирующийся несколько увеличивает коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов, а при одновременном легировании их медью этот эффект еще значительнее.

Никель в небольшом количестве почти не влияет на коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов. С увеличением содержания никеля возрастает стойкость сплавов в щелочных средах. Термообработка железоуглеродистых сплавов почти не влияет на их коррозионную стойкость в атмосферных условиях, заметно изменяет ее в нейтральных водных растворах и очень сильно в кислых растворах. Изотермическая обработка повышает коррозионную стойкость желе-

зоуглеродистых сталей в кислых растворах по сравнению с обычной закалкой и последующим отпуском, что связано с образованием пластинчатых и игольчатых структур, сообщающих коррозионную стойкость, близкую к таковой у сплавов, закаленных на мартенсит.

Прокатная окалина на стали в морской и речной воде играет роль эффективного катода и может увеличить коррозию металла в десятки раз. Удаление прокатной окислыны со стального листа (химическим травлением, пескоструйной очисткой или пламенем) имеет существенное значение для устранения причин усиленной коррозии или уменьшения их действия. Низкое легирование (до 2,5% компонента) обычно мало изменяет коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов.

4.8 Методика решения задач

Пример 1.

Рассмотрите коррозию изделия из алюминиевой бронзы:

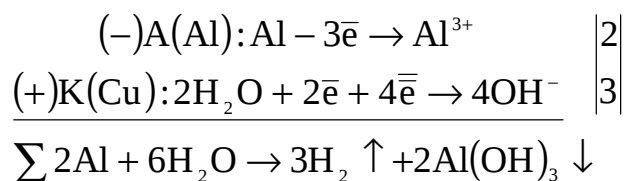
- а) в дистиллированной воде;
- б) в сильнощелочной азрированной среде (раствор NaOH).

Приведите уравнения электродных процессов. Какие вещества являются продуктами коррозии?

Решение

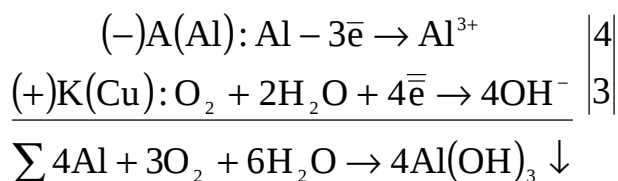
Алюминиевая бронза сплав меди с алюминием. Так как $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,338\text{В}$ и $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,700\text{В}$, то кристаллиты меди будут катодными участками.

а) в дистиллированной воде это будет коррозия с водородной деполяризацией:

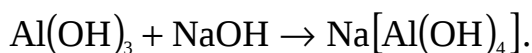


Продуктами коррозии являются водород и гидроксид алюминия, не растворяющийся в дистиллированной воде;

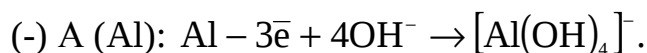
б) в щелочной азрированной среде будет идти коррозионный процесс с кислородной деполяризацией.



Продуктами коррозии является гидроксид алюминия, растворяющийся в избытке щелочи по реакции:



С учетом последнего анодный процесс может быть описан уравнением:

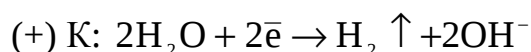


Пример 2.

Будет ли серебро корродировать с водородной деполяризацией в деазрированном растворе NaCN pH которого равен 10, а активности CN^- и $[Aq(CN)_2]^-$ – ионов составляют соответственно 0,316 и 10^{-4} моль/л? $\varphi^0 [Ag(CN)_2]^- / Ag, 2CN^- = -0,31B$.

Решение

Коррозия будет происходить, если $E > 0$ для коррозионного микрогальванического элемента, электродные реакции которого в соответствии с условием можно описать следующими уравнениями:



Рассчитаем потенциал анода в соответствии с уравнением Нернста:

$$\varphi_{[\text{Aq}(\text{CN})_2]^- / \text{Aq}, 2\text{CN}^-} = \varphi_{[\text{Aq}(\text{CN})_2]^- / \text{Aq}, 2\text{CN}^-}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{[\text{Aq}(\text{CN})_2]^-}}{a_{\text{CN}^-}^2 \cdot a_{\text{Aq}}} = -0,487\text{В}$$

Катодный процесс-процесс, лежащий в основе работы водородного электрода, потенциал которого зависит от pH и рассчитывается по уравнению:

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 \cdot 2\text{OH}^-} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 10 = -0,59\text{В}, \text{ откуда}$$

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 \cdot 2\text{OH}^-} - \varphi_{[\text{Aq}(\text{CN})_2]^- / \text{Aq}, 2\text{CN}^-} = -0,59 - (-0,487) = -0,103\text{В}$$

так как $E < 0$, $\Delta G^0 > 0$, то коррозия серебра невозможна.

Пример 3.

Цинк и медь корродируют в морской воде со скоростью $1\text{г}/(\text{м}^2/\text{сут})$. Определите скорость коррозии в мм/год, если $\rho_{\text{Zn}}=7130\text{ кг}/\text{м}^3$; $\rho_{\text{Си}}=8920\text{ кг}/\text{м}^3$.

Решение:

Глубинный (П) и массовый ($K_{\text{масс}}$) показатели скорости коррозии связаны соотношением:

$$\Pi = \frac{K_{\text{масс}} \cdot 365}{\rho},$$

где ρ - плотность металла.

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\Pi_{\text{Zn}} = \frac{1 \cdot 365}{7130} = 0,051 \text{ мм} / \text{год},$$

$$\Pi_{\text{Си}} = \frac{1 \cdot 365}{8920} = 0,041 \text{ мм} / \text{год}.$$

4.9 Индивидуальные задания

1) Рассмотрите термодинамическую возможность атмосферной коррозии меди и золота при стандартных условиях, протекающих по химическому и электрохимическому типам, если :

$$\Delta_f G^0_{248(\text{CuO})} = -134,26 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f G^0_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = -121,8 \text{ кДж/моль};$$
$$\Delta_f G^0_{\text{Au}_2\text{O}_3} = 77,0 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f G^0_{\text{Au}(\text{OH})_3} = 37,8 \text{ кДж/моль}.$$

Приведите уравнения соответствующих реакций.

Ответ: для меди возможна, для золота – нет.

2) Определите парциальное давление, ниже которого невозможна газовая коррозия серебра на воздухе при стандартных условиях с образованием Ag_2O , если $\Delta G^0_{298(\text{Ag}_2\text{O})} = -11,3 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: $P_{\text{O}_2} = 11 \text{ Па}$.

3) Оцените по фактору Пиллинга-Бедвордса защитные свойства оксидных пленок из Al_2O_3 и CaO .

$$\rho_{\text{CaO}} = 3,40 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{Ca}} = 1,55 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,00 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{Al}} = 2,73 \text{ г/см}^3$$

Ответ: $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,29$; $\alpha_{\text{CaO}} = 0,64$.

4) В результате 20-летних испытаний образцов никеля оказалось, что средняя скорость их атмосферной коррозии составила 0,037 мм/год для городской промышленной атмосферы и 0,0020 мм/год для сельской атмосферы. Рассчитайте скорость коррозии в $\text{г/}(\text{м}^2\text{сут.})$; $\rho_{\text{Ni}} = 8,91 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $K_{\text{масс.}} = 0,903 \text{ г/}(\text{м}^2\text{сут.})$; $K_{\text{масс.}} = 0,049 \text{ г/}(\text{м}^2\text{сут.})$.

5) Исследовали газовую коррозию двух образцов меди при 70 и 700⁰С. Во сколько раз возрастет толщина оксидной пленки на них, если время испытаний увеличить с 8 до 64 часов?

Ответ: для 70⁰С в 2 раза; для 700⁰С в 2,83 раза.

6) Будет ли медь корродировать в деаэрированном водном растворе CuSO₄ с образованием Cu²⁺ и H₂, если pH=0, $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, а $P_{\text{H}_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па ? Ответ подтвердите расчетами. Каков ее потенциал?

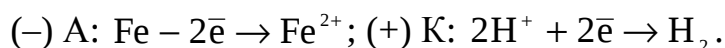
Ответ: нет, так как $E = -0,279 \text{ В} < 0$.

7) Рассчитайте скорость коррозии стального трубопровода в г/(м²сут), если вода, поступающая в него со скоростью 50 л/мин., содержит 6,2 млО₂/л при 25⁰С и 0,1 Мпа, а выходящая содержит 0,2 млО₂/л. Коррозия протекает на нагретом участке площадью 100 м²с образованием Fe₂O₃.

Ответ: $K_{\text{масс.}} = 13,19 \text{ г/(м}^2\text{сут.)}$.

8) Возможна ли коррозия железа с выделением водорода в растворе с pH=3, в котором $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л? Приведите уравнения электродных процессов.

Ответ: возможна, так как $E = 0,352 \text{ В}$, а $\Delta G = -67,8 \text{ кДж}$.



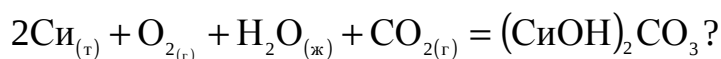
9) Назовите металлы, которые корродируют с водородной депполяризацией в растворах с pH=3; pH=7 и pH=9.

10) Какие процессы будут протекать при погружении цинковой пластинки в раствор CuCl_2 ? Рассчитайте соотношение активности ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} , при котором в системе установится равновесие.

Ответ: $\frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 2,1 \cdot 10^{37}$.

11) Рассмотрите коррозию изделия из латуни (Cu-Zn) в морской воде. Приведите уравнения электродных процессов и схему микрогальванического элемента. Какие вещества являются продуктами коррозии.

12) Определите, возможна ли коррозия меди во влажном воздухе, насыщенном углекислым газом по уравнению:



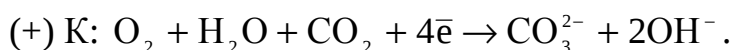
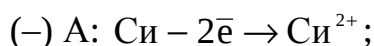
Ответ подтвердите расчетом ΔG_{298}^0 и ЭДС (E^0) коррозионного микрогальванического элемента.

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 237,23 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{\text{CO}_2}^0 = -394,37 \text{ кДж/моль};$$

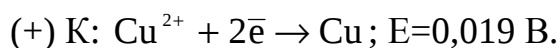
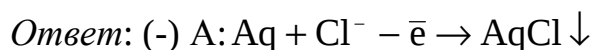
$$\Delta G_{(\text{CuOH})_2\text{CO}_3}^0 = -901,00 \text{ кДж/моль}.$$

Приведите уравнения электродных процессов.

Ответ: Возможна, так как $\Delta G^0 = -269,4 \text{ кДж}$, а $E^0 = 0,698 \text{ В}$.



13) Серебро корродирует в растворе CuCl_2 с образованием твердого AgCl . Рассчитайте ЭДС коррозионного гальванического элемента, если $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,05$, а $a_{\text{Cl}^-} = 0,1$ моль/л. Приведите уравнения электродных процессов. $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,338 \text{ В}$; $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag, Cl}^-}^0 = 0,222 \text{ В}$.



5 МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Защита от коррозии – это комплекс мер, закладываемый на стадии конструирования, осуществляемых в процессе изготовления и проводимых в ходе эксплуатации различных машин и конструкций. В связи с этим защиту можно осуществлять путем воздействия либо на материал, либо на конструкцию, либо на саму коррозионную среду. Выбор способа защиты определяется его эффективностью и экономической целесообразностью.

Все способы защиты можно условно подразделить на следующие направления:

- 1) рациональное конструирование изделий;
- 2) легирование металлических материалов;
- 3) изменение свойств коррозионной среды;
- 4) электрохимическая защита;
- 5) защитные покрытия и консервация.

5.1 Рациональное конструирование изделий

Первым и обязательным этапом защиты изделий является их рациональное конструирование. Оно относится к мерам борьбы с коррозией, направленным на воздействие на материал и саму конструкцию изделия и предусматривает учет следующих факторов:

- а) правильный выбор материала изделия или конструкции:
 - во – первых, материал должен быть стоек в данной коррозионной среде;
 - во-вторых, исключить использование без пропитки или изоляции неметаллических материалов (войлок, древесина, ас-

бест и т.п.), способных впитывать влагу и таким образом создавать условия для протекания электрохимической коррозии;

- в-третьих, отказаться от тех полимерных материалов, которые при старении, соприкасаясь с водой, выделяют коррозионно-активные агенты, усугубляющие коррозию;

б) рациональное сочетание и компоновка в одном узле деталей из различных материалов. Без изоляции или разделения диэлектриками соприкасающихся поверхностей нельзя сочетать в одном узле детали из металлов, сильно отличающихся по величине электродных потенциалов ввиду опасности возникновения контактной коррозии. Все металлы разделяют на 5 групп: 1- Mg; 2- Zn; Al; Cd; 3- Fe; Pb; Sn; углеродистые стали, 4- Ni; Cr, хромистые стали; 5- Ag; Cu, медно-никелевые стали. Допустимым считается контакт металлов, входящих в одну группу. Металлы каждой последующей группы усиливают коррозию металлов предыдущей;

в) оптимальная форма деталей (с проветриваемыми полостями и дренажными отверстиями). Отсутствие либо минимум коррозионно-опасных участков (канавок, углублений, пазов, узких щелей и др.), в которых скапливалась бы влага;

г) минимальная слитность сечения (отношений периметра сечения к его площади) у конструкций и характер соединения элементов в них. Слитность сечения характеризует поверхность, соприкасающуюся с коррозионной средой. Дешевизна изделий из углов и швеллеров находится в противоречии с их устойчивостью к коррозии. Сварные соединения предпочтительнее клепаных и болтовых, которые ведут к возникновению внутренних напряжений и пор;

д) возможность нанесения и возобновления различных покрытий в процессе эксплуатации изделия и при его ремонте.

5.2 Легирование металлических материалов

Легирование или модифицирование металлических материалов является эффективным процессом повышения их стойкости к воздействию агрессивных сред как при обычных, так и при повышенных температурах. Однако он относительно дорог и применяется тогда, когда материал конструкции не позволяет использовать другие способы защиты. Сущность легирования состоит в том, что в сплавы или металлы, из которых изготавливаются изделия, вводят легирующие компоненты (металлы, неметаллы), вызывающие их пассивацию.

Пассивацией называют процесс перехода металла или сплава в состояние, при котором резко замедляется коррозия.

Легирующие компоненты, обладая высокой диффузионной способностью, выходят на поверхность сплава и вместе с основным металлом окисляются кислородом воздуха, образуя устойчивые смешанные оксидные слои (пленки) со структурой шпинелей $Me(II)O \cdot Me_2(III)O_3$, препятствующие проникновению коррозионной среды. Шпинели—группа минералов подкласса оксидов: $Me(II)Me_2(III)O_4$, где $Me(II)$ -Fe; Mg; Zn; Mn и другие; $Me(III)$ -Al; Fe; Cr; Ti; Mo; Ni и другие.

Различают объемное (металлургическое) и поверхностное (ионное) легирование. Легированию подвергают железо, алюминий, титан, медь, магний, кадмий, цинк а также сплавы на их основе. **Объемное легирование** осуществляют на стадии выплавки конструкционных материалов. В результате чего получают сплавы с более коррозионной стойкостью, чем сами металлы. Эти сплавы обладают одновременно жаростойкостью и жаропрочностью.

В качестве легирующих компонентов при объемном легировании используют металлы: Cr; Ni; Mo; Cu; Al и другие.

Повышенной коррозионной стойкостью обладают лишь сплавы с определенным содержанием легирующего компонента, т.е. каждый сплав имеет свою границу устойчивости (таблица 5.2.1).

Таблица 5.2.1 – Коррозионно стойкие сплавы

Тип сплава	Co – Cr	Ni – Cr	Fe – Cr	Co – Ni	Ni – Mo	Cr – Ni
Граница устойчивости (массовое содержание легирующего компонента,%)	8 Cr	14 Cr	12 Cr	35 Ni	15 Mo	30-40 Ni

Граница устойчивости определяется некоторым критическим содержанием основного металла в сплаве, ниже которого начинается избирательная коррозия. При этом раствору подвергается легирующий компонент, а основной металл остается в виде «губки» или порошка. Легирование особенно эффективно тогда, когда при сплавлении компонентов образуется пассивный сплав.

Поверхностному легированию подвергают уже готовые изделия и осуществляют это методом ионной имплантации. Она позволяет избежать излишних затрат ввиду легирования только поверхностного слоя. Легированный слой образуется в результате бомбардировки поверхности металла ионами легирующих компонентов. Ускоренные ионы, проникая вглубь металла, тормозятся при столкновении с его атомами, а затем нейтрализуются его свободными электронами. В результате ионы встраиваются в кристаллическую решетку металла, замещая узлы или междоузлия. Толщина легированного слоя зависит, в основном, от природы и энергии ионов, а также от природы легируемого металла и может составлять до 1мкм (10^{-6} м). Данный метод позволяет вводить любую модифицирующую добавку в любой металл при низких температурах, точно регулируя толщину легированного

слоя, что является его достоинством. На практике железо легируют хромом, никелем, алюминием, танталом, свинцом; различные сорта сталей - хромом, гелием, кислородом, фосфором, титаном, молибденом, никелем и др. К недостаткам поверхностного легирования относятся сложность и высокая стоимость оборудования, малая толщина легированного слоя.

Железо поплавыи его сплавы

Сплавы на основе железа – стали в зависимости от состава подразделяются на углеродистые, низколегированные (суммарное содержание легирующих компонентов около 3%) и высоколегированные (нержавеющие), среди которых самые распространенные хромистые и хромоникелевые стали. На поверхности нержавеющей сталей образуются соединения NiCr_2O_4 , FeCr_2O_4 (смешанные оксиды со структурой шпинелей), которые более коррозионно стойки, чем Cr_2O_3 (таблица 5.2.2).

Медь и медные сплавы

В промышленности применяют оловянистые (8 – 10% Sn), алюминиевые (до 10% Al) бронзы, латуни (сплавы Cu-Zn) и мельхиор (сплав Cu-Ni). Латунь с содержанием до 1% Sn называют адмиралтейской.

Алюминий и его сплавы

Чистый алюминий коррозионно стоек, но мягок и непрочен. Для повышения прочности его легируют медью, кремнием, магнием, цинком и марганцем. Наибольшее распространение получил сплав дуралюмин, %: 4 – Cu; 0,6 – Mg; 0,6 – Mn; 0,7 – Si; 0,7 – Fe. Свои высокие механические свойства он приобретает при естественном или искусственном старении.

Никель и его сплавы

Легирование никеля медью и хромом повышает его коррозионную стойкость в кислотах-окислителях (таблица 5.2.2).

Сплав хастеллой с, %: 54 –Ni; 15 – Cr; 16 – Mo; 4 – W; 5 –Fe, стоек и в окислительных, и в восстановительных средах

Титан и его сплавы

Введение в титан платины, палладия, рутения, рения повышает его коррозионную стойкость, а алюминия, молибдена, ванадия, марганца, хрома и олова – улучшает механические свойства.

Таблица 5.2.2 -Жаростойкие сплавы и области их применения

Тип сплава	Верхний температурный предел применения, °С.	Область применения
На основе железа железохромистые сплавы с содержанием Cr,% 4 – 6 9 17 27	650 750 850-900 1050-1100	Сплавы с содержанием 4-9%Cr используются в нефтеперерабатывающей промышленности. Из сплава, содержащего 12%Cr изготавливают лопатки паровых турбин. Сплавы с содержанием 9-30%Cr идут на изготовление горелок и некоторых элементов печей.
Железохромоалюминиевые сплавы: Мегапир (30Cr; 5Al; 0,5Si %). Кантал А (24Cr; 5,5Al; 2Co %).	1300 1300	Применяют для изготовления спиралей и других деталей электронагревательных печей.
На основе никеля Нихром (20%Cr) Инконель 600 (16%Cr, 7Fe,%), Хромель Р(10%Cr), Алюмель (2Al, 2Mn, 1Si,%).	1150 1100 1100 1100	Изготавливают электрические трубчатые нагреватели и жаростойкую проволоку для термопар, используют в качестве конструкционных материалов для печей цементации и азотирования.

5.3 Изменение свойств коррозионной среды

К коррозионным средам относятся вода и водные растворы кислот, щелочей, солей, органические жидкости, почва, атмосфера. Уменьшить их агрессивность можно путем изменения состава и свойств (введение в них ингибиторов, либо соответствующей их обработкой).

Введение в коррозионную среду ингибиторов

Защиту ингибиторами применяют в системах с постоянным или мало обновляемым объемом коррозионной среды (например, в цистернах, котлах, химических аппаратах и т.п.).

Ингибиторами называют химические соединения или композиции на их основе, введение которых в небольших количествах (до 1%) в коррозионную среду резко снижает скорость коррозии. По составу различают ингибиторы органические (для борьбы с атмосферной коррозией) и неорганические (для защиты металлов в жидких средах). По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии они подразделяются на катодные, анодные и экранирующие, по условиям применения - на ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, дающие защитный эффект в условиях атмосферной коррозии. Так как эффективность действия ингибиторов сильно зависит от pH среды, то их условно делят на кислотные, щелочные и нейтральные. Практическое их использование определяется эффективностью, токсичностью, а также ущербом, наносимым окружающей среде промышленными сбросами, содержащими ингибиторы.

Механизм защитного действия большинства ингибиторов заключается в адсорбции их на корродирующей поверхности и последующем торможении анодных (анодные ингибиторы) и катодных (ка-

тодные ингибиторы) процессов электрохимической коррозии, а также в образовании защитных и пассивирующих пленок (экранирующие ингибиторы).

Наилучший ингибирующий эффект достигается при содержании ингибитора, превышающем определенное критическое значение (критическую концентрацию) (таблица 5.3.1).

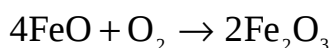
Таблица 5.3.1 – Зависимость скорости коррозии от содержания в водно-бензиновой коррозионной среде

Содержание NaNO ₂ , %.	0,00	0,02	0,04	0,06	0,10
Скорость коррозии, мм/год.	0,11	0,08	0,02	0,00	0,00

Ниже этого значения ингибиторы ведут себя как активные деполляризаторы, увеличивая при этом скорость коррозии. В связи с этим для поддержания концентрации ингибитора выше критического значения во всех частях системы используют перемешивание, высокие скорости потоков жидкостей, избегают присутствия жировых пленок и грязи на поверхности. Повышение температуры, а также присутствие хлорид-ионов в растворе ведет к увеличению критической концентрации ингибиторов. **Анодные ингибиторы**, часто называемые пассиваторами из-за пассивации анодных участков—это неорганические соединения с окислительными свойствами например, хроматы, нитриты, молибдаты, вольфраматы и др. Адсорбируясь на корродирующей поверхности, они легко восстанавливаются на ее катодных участках. У выше приведенных анодных ингибиторов критическая концентрация составляет $10^{-3} \dots 10^{-4}$ моль/кг для 25⁰С, которая возрастает до $\sim 10^{-2}$ моль/кг для 70...90⁰С.

Такие соединения, как гидроксид и бензонат натрия, различные фосфаты и полифосфаты, силикаты, тетрабораты и др., проявляющие

щелочные свойства, косвенно также можно отнести к анодным ингибиторам. Все они сами не являются окислителями и их ингибирующее действие проявляется лишь при наличии кислорода. Они способствуют его адсорбции на корродирующей поверхности, приводящей к избыточному его количеству по сравнению с тем, которое может быть восстановлено в результате коррозионной реакции. Избыток кислорода дополнительно окисляет пленку продукта коррозии с образованием другой пленки с лучшими защитными свойствами, служащей диффузионным барьером, например:



Кроме того, ингибиторы сами образуют защитные пленки, тормозящие анодный процесс растворения, и представляющие собой труднорастворимые продукты взаимодействия с ионами переходящего в раствор металла. Там, фосфаты, адсорбируясь на поверхности стали, образуют с ионами железа защитные пленки, состоящие из смеси $j \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ингибиторы подобного действия также можно отнести к экранирующим.

По защитному действию катодные ингибиторы хотя и менее эффективны по сравнению с анодными, зато не вызывают усиления коррозии при их недостаточном содержании в коррозионной среде. Они снижают скорость протекания катодных процессов:

а) за счет уменьшения концентрации растворенного кислорода – при коррозии с кислородной деполяризацией;

б) вследствие повышения перенапряжения реакции восстановления водорода – при коррозии с водородной деполяризацией. Это достигается введением в коррозионную среду таких солей, как AsCl_3 ; $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. На катодных участках в первую очередь происходит восстановление катионов этих солей, а не ионов водорода. Естественно,

эти ингибиторы неэффективны для коррозии, протекающей с кислотной деполяризацией;

в) за счет уменьшения площади катодных участков путем их экранирования. Некоторые неорганические соединения, например, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, в условиях местного подщелачивания превращаются в нерастворимые продукты (CaCO_3), оседающие на катодных участках, изолируя их от коррозионной среды (экранирующие ингибиторы). Этим, например, объясняется меньшая коррозия стали в "жесткой" воде по сравнению с "мягкой".

В сильнокислотных растворах используют в качестве экранирующих ингибиторов органические соединения, такие как, амины, альдегиды, фенолы, меркаптаны, соли ароматических карбоновых кислот и др. Они получили еще название органических катодных замедлителей или ингибиторов травления. Адсорбируясь по всей поверхности, т.е. как на катодных, так и на анодных участках, одни из них затрудняют протекание в большей степени катодной реакции ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$), другие анодной реакции ($\text{Me} - \text{n}\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^{\text{n}+}$). Адсорбция происходит либо за счет полярных групп, либо за счет неподеленных пар электронов у атомов O; S; N, входящих в состав этих ингибиторов. Эффективность их действия зависит в первую очередь от их природы (размера, ориентации и формы молекул, распределения электрического заряда в них), концентрации, температуры, вида аниона «травильной» кислоты, активности ионов водорода, а также от заряда поверхности металла, так как анион «травильной» кислоты принимает непосредственное участие в формировании адсорбционного слоя (пленки), то одни и те же ингибиторы обладают различной эффективностью в растворах разных кислот (таблица 5.3.2).

Таблица 5.3.2 – Скорость коррозии стали в растворах различных кислот с ингибитором и без него при 20⁰С

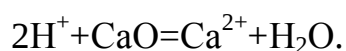
Коррозионная среда	Скорость коррозии, г/м ² /сутки.	
	без ингибитора	с ингибитором (хинолин –20 г/л)
H ₂ SO ₄ , 1 моль/л	36,0	26,0
HCl, 2 моль/л	24,0	4,8

Ингибиторы травления чаще всего представляют собой смесь веществ. Обычно их добавляют в количествах 0,01....0,1%. Они в основном используются для кислотного травления горячекатанных сталей с целью удаления прокатной окалины.

Ингибированные разбавленные растворы соляной и серной кислот применяют для очистки от ржавчины стальных водопроводных труб, котлов, теплообменников от карбоната кальция и оксида железа, а также для защиты буровой нефтяной аппаратуры и химического оборудования при производстве кислот. Одно из важнейших преимуществ использования травильных ингибиторов - это снижение водородной хрупкости обрабатываемого металла.

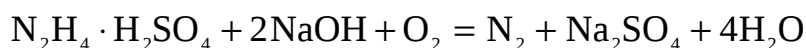
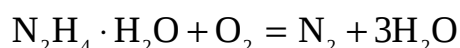
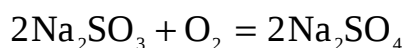
5.4 Обработка коррозионной среды

В случае электрохимической коррозии она сводится к уменьшению содержания деполяризаторов в растворах электролитов. Это достигается путем нейтрализации кислотных растворов, вызывающих коррозии с водородной деполяризацией, или удаление кислорода из нейтральных и щелочных растворов, в которых она протекает с кислородной деполяризацией. Кислотные растворы нейтрализуют добавлением в них щелочных агентов: NaOH, CaO и др.



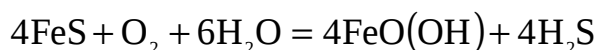
Содержание кислорода в нейтральных и щелочных растворах уменьшают химической или термической деаэрацией, либо сорбционно-десорбционным способом.

В основе химической деаэрации лежит окислительно-восстановительная реакция, протекающая между растворенным в коррозионной среде кислородом (окислитель) и добавляемым в нее восстановителем. В качестве восстановителей применяют сульфит, гидросульфит, дитионит натрия (Na_2SO_3 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), гидразин сульфат и гидразингидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и другие вещества. При этом кислород связывается ими в различные химические соединения

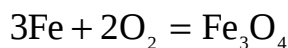


Скорость процесса химической деаэрации зависит от концентрации восстановителя, температуры, pH коррозионной среды и концентрации растворенного в ней кислорода.

Связывание растворенного кислорода происходит и при пропускании воды через колонну, заполненную сульфидом железа:



или стальной насадкой (стружкой):



Термическая деаэрация основана на зависимости растворимости газов от температуры и от их парциальных давлений. Ее осуществляют в паровых деаэраторах – стандартном оборудовании для этих целей. Воду, нагретую до кипения, противотоком пару подают в колонну деаэратора, в котором осуществляется их максимальный контакт, вследствие чего из нее испаряется кислород и большая часть

других растворенных газов. Последнее является большим достоинством этого способа.

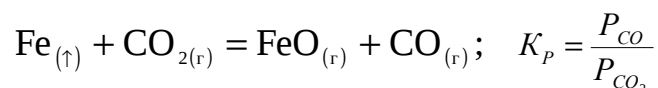
Сорбционное обескислороживание воды осуществляется пропуском ее через ионообменную колонну, заполненную ионитом (ионообменной смолой) в виде гранул и шариков, в состав которого входят вещества, быстро реагирующие с кислородом (сульфиты металлов, гидроксиды железа (II), марганца (II) и др.).

Десорбционное обескислороживание получило широкое распространение в промышленности. Оно проводится в газоводяном эжекторе. Сущность его заключается в создании пониженного парциального давления кислорода над жидкостью, что достигается интенсивным перемешиванием воды с инертным газом, в ходе которого растворенный кислород, диффундируя в газ, покидает ее. Выбор того или иного способа обескислороживания воды определяется конкретно поставленной задачей.

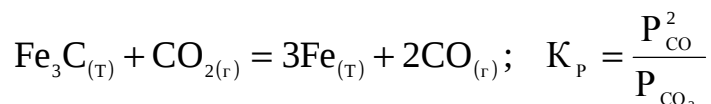
Обработка газовой коррозионной среды сводится к изменению ее состава и созданию атмосферы, исключающей термодинамическую возможность протекания химической реакции взаимодействия металлов с компонентами газовой среды. Такие атмосферы называются защитными. Для стальных изделий это атмосферы, не вызывающие окисления, обезуглероживания и науглероживания, а также наводороживания. Состав защитных атмосфер рассчитывают по константам равновесия, устанавливающегося в системе металл-газ. Рассмотрим это на конкретном примере.

При взаимодействии стали с углекислым газом протекают две реакции:

- 1) окисление железа;



2) обезуглероживания стали;



Константа равновесия (1) при 900°C составляет 2,2; (2) - 9,2, отсюда следует, что если для первой реакции $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} > 2,2$, а для второй $\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \neq 9,2$, то равновесия обеих гетерогенных реакций смещены

влево, т.е. окисления железа по первой реакции и обезуглероживания стали по второй реакции не происходит и наоборот.

В качестве защитных атмосфер обычно применяют газовые смеси: азот-оксид углерода (II) – водород; водород–водяной пар-оксид углерода (II)–азот, водород-водяной пар-азот и др. Вещества, входящие в состав защитных атмосфер, способствуют образованию на поверхности металлов защитных пленок. Так, окисление магния при 550°C резко уменьшается в присутствии CO_2 и SO_2 , из-за образования защитных пленок карбоната и сульфата магния.



5.5 Защита от газовой коррозии

Для защиты металлов от наиболее распространенного и вредного вида химической коррозии – газовой коррозии существуют следующие основные методы:

1) жаростойкое легирование, т.е. введение в сплав компонентов, повышающих жаростойкость;

2) защитные покрытия, т.е. нанесение на поверхность металлических конструкций защитного металлического или неметаллического слоя;

3) защитные или контролируемые атмосферы, т.е. искусственно создаваемые газовые атмосферы. Этот метод применяется главным образом при термообработке металлов;

4) уменьшение окисления металлов, достигаемое различными путями.

При оценке коррозионной стойкости металлов часто пользуются шкалой (табл 5.5.1).

Таблица 5.5.1 – Десятибальная шкала коррозионной стойкости металлов

№	Группа стойкости	Скорость коррозии в 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 1,0	7
5	Малостойкие	свыше 1,0 до 5,0	8
		свыше 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	свыше 10,0	10

1. Для повышения жаростойкости металлы легируют элементами, которые, окисляясь, образуют на поверхности сплава или свой защитный оксид (например Al_2O_3 , SiO_2 и др.) или двойной с основным металлом оксид типа шпинели $Me^I Me^{II}_2 O_4$ ($FeCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$, Fe_2SiO_4 , $NiCr_2O_4$ и др.) с повышенными защитными свойствами. В стали вводят Cr (до 30%), Al (до 10%), Si (до 5%), в Ni в Co-Cr (до 30%), Cu, Be, Mg и др.

Малые добавки легирующих элементов могут повысить жаропрочность металлов, уменьшая в их оксидах число дефектов, по которым идет диффузия реагентов. Для этого валентность ионов легирующих элементов должна быть меньше валентности ионов основного металла, образующего оксид с недостатком металла (Cu_2O , FeO , NiO , CoO) и большие валентности ионов основного металла, образующего оксид с избытком металла (ZnO , CdO , BeO , Al_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 и др.). Улучшение жаростойкости стали малыми добавками Cr , Co , Si , Al бывает также обусловлено повышением температуры появления наименее защитного при высоких температурах оксида FeO – вюстита.

2. Для защиты металлов от газовой коррозии применяют:

а) металлические покрытия (для стали – Al , Cr , Si и некоторые жаростойкие сплавы), наносимые термодиффузионным методом, наплавкой, плакированием и напылением;

б) неметаллические покрытия – жаростойкие эмали, тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды, бориды, силициды), металлокерамические покрытия (получаемые введением в оксиды и другие тугоплавкие соединения металлических добавок);

в) защитные термостойкие краски и обмазки (ингибированные смазки) – для временной защиты деталей при их нагреве.

3. Изменение газовой среды до состава, исключающего возможность протекания коррозионного процесса ($\Delta G \geq 0$), применяется при термообработке металлов в виде защитных (или контролируемых) атмосфер. В качестве защитных атмосфер применяют, помимо баллонных газов (N_2 , H_2 , углеводороды), диссоциированный аммиак, очищенный от кислорода технический азот и очищенные и осушенные продукты частичного сжигания топлива, главным образом газа.

Уменьшение агрессивности нагревающих металл газов может быть достигнуто введением в них паров лития, а частичное устранение ва-надиевой коррозии (ускоренного окисления сталей под влиянием золы топлива, содержащего V_2O_5) – введением в топливо, содержащего ва-надий, присадок CaO , MqO , SiO_2 и др., образующих с V_2O_5 тугоплав-кие соединения.

Введение в газовую атмосферу SO_2 и CO_2 сильно снижают ско-рость окисления магния за счет образования на нем защитных пленок $MqSO_4$ и $MqCO_3$.

4. Малоокислительный нагрев является во многих случаях доста-точно эффективным и более экономичным чем полное прекращение окисления металлов при применении защитных атмосфер и достигается:

а) сжиганием топлива с недостатком воздуха (при коэффициенте его распада $\alpha < 1$) при нагреве и термообработке углеродистых и низ-колегированных сталей;

б) сжигание топлива с $\alpha > 1$ при нагреве и термообработке хро-моникелевых сталей, нихрома и содержащих алюминий жаропрочных никелевых сплавов;

в) индукционным нагревом;

г) ускоренным нагревом и охлаждением;

д) нагревах в чугунных стружках, расплавом (свинца, солей, стекла);

е) нагревом в герметических муфелях;

ж) защитной газовой завесой и др.

5. Рациональное конструирование:

а) рациональное решение конструктивных форм и элементов аппа-ратуры, устраняющие возможность ускорения коррозии металла и удли-няющие срок службы конструкции: герметичность устройств при приме-

нении защитных атмосфер; отсутствие в печах элементов соприкасающихся с защитной атмосферой и вызывающих нежелательное изменение ее состава (кладка, окисленные металлы, водяной затвор и т.д.); надежное отделение продуктов сжигания топлива от защитной атмосферы (применение муфелей); отсутствие в печах конструкционных элементов, разрушающихся при взаимодействии с защитной атмосферой; равномерное распределение теплового потока на нагреваемой металлической поверхности для предотвращения перегрева; закатка концов теплообменных труб валиком для защиты их от обгорания; нейтрализация влияния высоких температур холодным газовым слоем и др.

б) специальные предохраняющие устройства: тепловые защитные экраны, защита концов теплообменных труб от обгорания керамическими втулками.

Ингибиторы атмосферной коррозии подразделяются на нелетучие – контактные, и летучие – парофазные.

Нелетучие ингибиторы применяют в основном при хранении изделий на складе. Их наносят либо на поверхность изделий, при этом их действие ограничено местом контакта. Примером нелетучего ингибитора атмосферной коррозии может служить NaNO_2 (стальное изделие сначала погружают в горячий 25...30% водный раствор NaNO_2 , затем извлекают и сушат). При этом на поверхности изделия образуется пассивная пленка, обладающая высокими защитными свойствами, а также слой сухого NaNO_2 , непрерывно возобновляющий пассивную пленку в случае ее механического повреждения.

Летучие ингибиторы применяют для защиты как в сухой, так и во влажной атмосфере. Как правило это нетоксичные вещества с невысоким, но достаточным для защиты давлением паров. Испаряясь, они быстро заполняют окружающую изделие воздушную среду. По-

следующая адсорбция их паров на поверхности металла приводит к образованию пленок с анодным и катодным механизмами защитного действия, а также обладающими гидрофобными свойствами. К летучим ингибиторам относятся нитриты и карбонаты замещенных аминов, сложные эфиры карбоновых кислот и др. соединения. Особенно эффективен среди них нитрит дициклогексиламмония, одним граммом которого можно насытить около 550 м³ воздуха, сделав его мало агрессивным по отношению к стали. При правильной упаковке и надлежащей концентрации ингибитора изделия могут храниться, не подвергаясь коррозии, более 10 лет.

5.6 Электрохимическая защита

Метод эффективен в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью и основан на зависимости скорости коррозионных процессов от величины электродного потенциала.

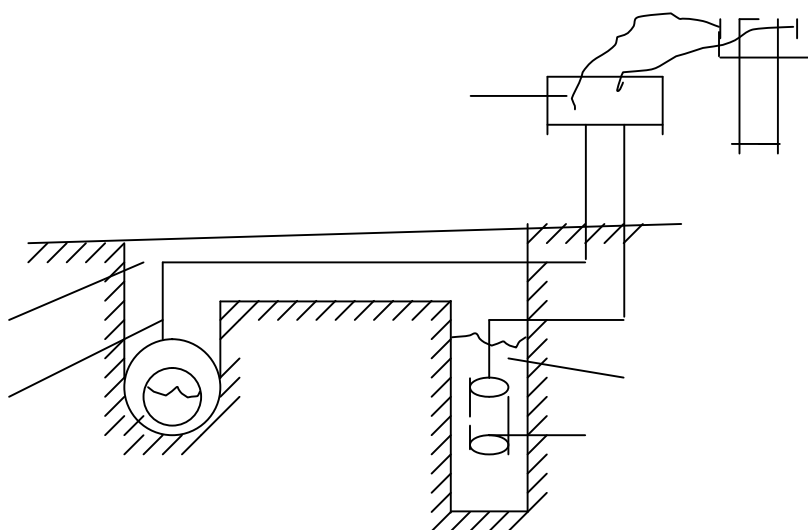
Сущность его состоит в поляризации защищаемой конструкции постоянным током. В зависимости от вида поляризации различают катодную и анодную защиты.

Катодная защита.

Ее осуществляют двумя способами:

1) подключением защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, так называемая катодная защита с наложенным потенциалом (рисунок 5.6.1);

2) присоединением к защищаемой конструкции электрода (жертвенного анода, протектора), изготовленного из более активного металла, т.е. имеющего более отрицательный электродный потенциал-так называемая протекторная или гальваническая защита (рисунок 5.6.2).



- где 1- стальной провод с изоляцией;
 2- грунт;
 3- выпрямитель;
 4- засыпка;
 5 –вспомогательный анод;
 6- защищаемая конструкция (трубопровод)

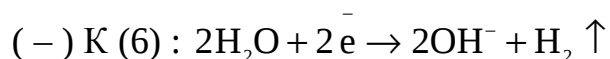
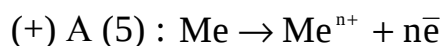
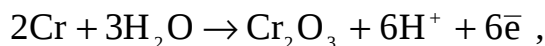


Рисунок 5.6.1 – Схема катодной защиты.

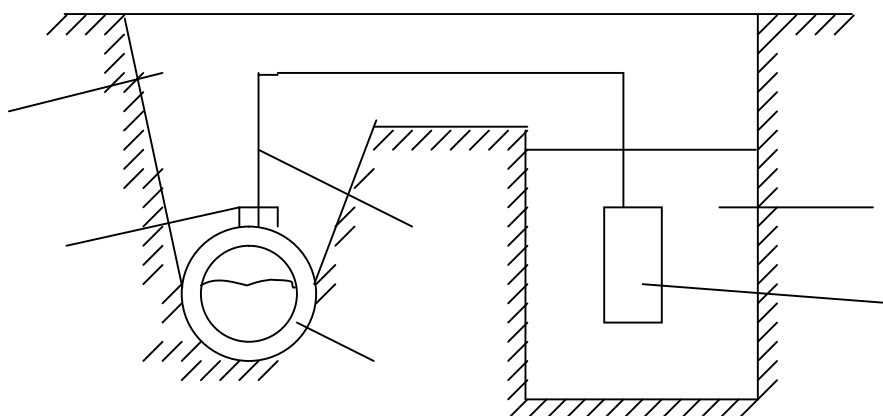
Анодная защита.

В основе данного способа лежит анодная поляризация: потенциал защищаемого металла смещают в положительную сторону до значений, лежащих в пассивной области анодной поляризационной кривой, путем присоединения защищаемой конструкции к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, а вспомогательного электрода (катада) – к отрицательному. Анодная защита применяется только для тех ме-

таллов, которые легко пассивируются при анодной поляризации, т.е. покрываются пассивной пленкой оксида, например:



и имеют при этом невысокую плотность тока пассивации (большинство переходных металлов и сплавов на их основе, включая нержавеющие и углеродистые стали). Она не осуществима для Mg, Cd, Ag, Cu и медных сплавов.



где 1-защищаемая конструкция (трубопровод);

2- стальной наконечник;

3- грунт;

4- засыпка (суспензия бетонита и алебастра);

5- протектор (жертвенный анод);

6- стальной провод с изоляцией

(-) А (5): $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$, где Me(Mg, Al, Zn).

(+) К (1): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$

Рисунок 5.6.2 – Схема протекторной защиты.

В качестве материала вспомогательных анодов применяют графит, чугун в виде лома, сталь в виде старых труб и рельсов и др. Для снижения сопротивления коррозионной среды, например грунта, непосредственно окружающего вспомогательный анод, последний поме-

щают в так называемую токопроводящую засыпку (смесь кокса, NaCl, $\text{CaSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$)

Преимущество протекторной защиты состоит в том, что нет необходимости во внешнем источнике постоянного тока. Протектор, растворяясь, посылает электроны к защищаемому изделию, катодно поляризуя его. После полного растворения протектора его заменяют новым.

5.7 Защитные покрытия и консервация

Нанесение защитных покрытий – самый распространенный метод борьбы с коррозией. Защитные покрытия не только предохраняют изделия от коррозии, но и придают поверхностям ряд ценных физико-химических свойств: износостойкость, электрическую проводимость, паяемость, отражательную способность и др. Они подразделяются на металлические и неметаллические.

Неметаллические в свою очередь делятся на неорганические, лакокрасочные, покрытия смолами и пластмассами. Общими требованиями для всех видов защитных покрытий являются высокая адгезионная способность, твердость, износостойкость, сплошность и непроницаемость для агрессивной среды.

Металлические защитные покрытия

По характеру поведения при электрохимической коррозии их подразделяют на катодные и анодные.

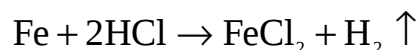
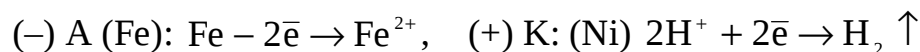
Металлы катодных или коррозионно – стойких покрытий в данной среде имеют более положительные значения электродных потенциалов по сравнению с потенциалом металла, на который они наносят

лись. Это, например $\text{Ag} \left(\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{В} \right)$ или $\text{Ni} \left(\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,234\text{В} \right)$ на железе $\text{Fe} \left(\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В} \right)$. Они защищают изделия лишь механически, изолируя их поверхность от окружающей среды. Основным требованием, предъявляемым к этому виду покрытий является их герметичность (сплошность и беспористость). При повреждении покрытия или наличия пор, электролитная коррозионная среда, попадая в них, вызывает разрушение основного (защищаемого) металла вследствие возникновения микрокоррозионных гальванических пар, в которых металл покрытия выступает в качестве катода и на котором выделяется водород или поглощается кислород.

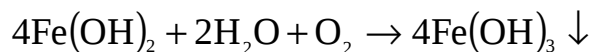
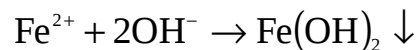
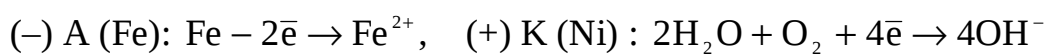
Например: коррозия никелированного железа в случае нарушения покрытия.

$\text{Fe} \mid \text{HCl} \mid \text{Ni}$ а) в кислой среде:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440\text{В}, \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,234\text{В}$$



$\text{Fe} \mid \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \mid \text{Ni}$ б) в нейтральной среде



Металлы анодных или протекторных покрытий имеют более отрицательные потенциалы, чем потенциал основного (защищаемого) металла. Поэтому цинк $\left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{В} \right)$ и алюминий

$\left(\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,70\text{В} \right)$ на железе $\left(\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В} \right)$ являются анодными покрытиями.

Анодные покрытия защищают изделия не только механически, но и электрохимически. При их повреждении или наличии в них пор, в коррозионной среде также образуются микрокоррозионные гальванические пары, в которых защищаемый металл выступает в роли катода и не корродирует. Разрушению в этой случае подвергается само покрытие. Поэтому, требования герметичности (сплошности и беспористости) для анодных покрытий не существенно.

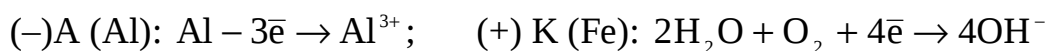
Например: коррозия железа, покрытого алюминием в кислой среде и нейтральной среде.

Al | H₂SO₄ | Fe а) в кислой среде

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,70\text{В}, \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$$



Al | H₂O + O₂ | Fe б) в нейтральной среде



Потенциалы металлов зависят от вида и состава растворов, поэтому при их изменении может меняться и характер покрытия. Так, олово на железе в растворах неорганических кислот и солей ведет себя как катодное покрытие, а в растворах ряда органических кислот как анодное покрытие. Для повышения защитных свойств катодных покрытий их часто пропитывают органическими лаками, которые заполняют имеющиеся в них поры. Методов нанесения металлических покрытий много. Об ионной имплантации говорилось в легировании,

так же можно наносить электрохимическим методом (электролизом). Рассмотрим еще некоторые.

Металлизация

Расплавленный металл с помощью газовой (воздушной или инертной) струи наносится на защищаемую поверхность из шприц-пистолета. Таким способом наносят покрытия на мосты, детали судов, большие баки и др. Основными недостатками являются большой расход металла, пористость и низкая адгезия покрытия к металлу.

Плакирование

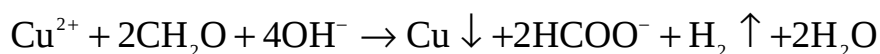
Защитное покрытие наносится совместной прокаткой основного металла и металла покрытия. Метод применим для листов, лент и других профилей проката. Основной недостаток – нарушение сплошности плакированного слоя при обработке металла. Промышленностью выпускается сталь, плакированная нержавеющей сталью, дюраль и сплав алюминия АМГ-6, плакированные чистым алюминием.

Метод погружения в расплавленный металл – «горячий метод»

Защищаемый металл, обработанный флюсом для растворения поверхности оксидов, погружают в расплавленный металл покрытия. «Горячие» покрытия на изделия образуются после их извлечения из ванны. Они неравномерны по толщине, но практически беспористы. Это наиболее простой метод нанесения Zn, Sn, и Pb на стальные листы и проволоку.

Химический метод

Он основан на восстановлении металлов из растворов их солей с помощью восстановителей (водорода, гидразина, гипосульфита и др.). Медные покрытия, например, получают восстановлением формальдегидом:



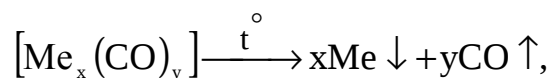
Процесс получения никелевых защитных покрытий данным методом называют химическим никелированием. Покрытия имеют прочное сцепление с основным металлом.

Термодиффузионный метод

Термодиффузионным методом получают жаростойкие покрытия из Al, Si, Cr, Ti, и Zn. Они образуются в результате диффузии ионов металла из твердой или газообразной фазы в основной металл. В результате на поверхности, например, стали образуются сплавы оксидов (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2) либо двойные сплавы (FeAl_2O_4 , Fe_2SiO_4). Детали помещают в порошок наносимого металла или его порошкообразное соединение. Процесс проводят при высокой температуре в вакууме, нейтральной восстановительной атмосфере или в атмосфере хлора.

Газофазный метод

В его основе лежат различные газофазные реакции: разложения, окислительно-восстановительные и др. Примером является разложение карбониллов металлов при нагревании:



где Me – W, Cr, Mo, Ni, Fe и др.

При этом на подложку оседает слой металла, а газообразные продукты улетучиваются.

Пропускание газообразного CrCl_2 над поверхностью стали при 1000°C приводит к формированию на ней железохромистого сплава, содержащего до 30% Cr. Процесс описывается следующей окислительно-восстановительной реакцией:



Рассмотрим примеры некоторых видов металлических покрытий и области их применения.

Железо с оловянным покрытием, получаемым из расплава, называют луженым, а получаемым электроосаждением – электролитической белой жстью. Последняя широко используется при изготовлении тары для жидких и твердых пищевых продуктов. Сталь со свинцовым покрытием, содержащим, для улучшения адгезии до 30% Sn называют луженой жстью и используют в кровельных работах.

Алюминиевые покрытия из расплавов на таких изделиях, как отопительные устройства и выхлопные трубы автомобилей, повышают их устойчивость к окислению.

Сталь с комбинированным покрытием, состоящим из нижнего хромового слоя, затем слоя из его оксида и внешнего органического слоя, называется жстью и используется для изготовления консервной тары. Хромовые покрытия используют в основном как износостойчивые защитно-декоративные покрытия из-за высокой твердости и эстетического вида.

Никелевые покрытия (на Co, Al, Pd, стали, стекле, керамике, пластмассах) широко применяют как для защиты от коррозии, так и

для декоративной отделки в машиностроении, приборостроении, автомобильной, медицинской и электронной промышленности.

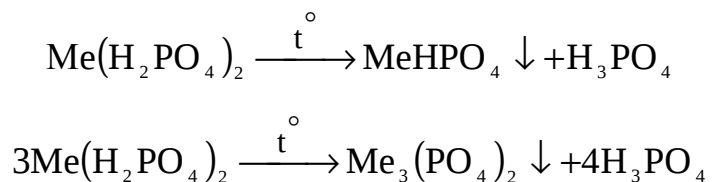
Цинковые покрытия применяют для защиты стальных листов, проволоки, водопроводных труб, резервуаров и трубопроводов в реакторах АЭС.

Среди неорганических покрытий можно выделить следующие группы: конверсионные, силикатные эмали, портландцементные. Защитное их действие сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды.

5.8 Конверсионные покрытия

Их получают химической или электрохимической обработкой поверхности металлов. К ним относятся фосфатные, оксидные, фторидные, сульфатные и хроматные покрытия.

Фосфатные покрытия получают фосфатированием обработкой, например, стальных изделий горячим (96...98⁰С) раствором однозамещенных фосфатов марганца, железа, цинка $[\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$. При этом на поверхности образуется кристаллическая пленка с высокой адгезией из нерастворимых двух – и трехзамещенных фосфатов (Me HPO_4 , $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$). Процесс описывается следующими уравнениями:



Образованию фосфатной пленки предшествуют процессы ионизации железа на анодных участках $(-)\text{A} : \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ и выделения водорода на катодных $(+)\text{K} : 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$.

Железо, переходящее в раствор, связывает фосфорную кислоту, сдвигая равновесие приведенных реакций вправо. Фосфатные покрытия не обеспечивают надежной коррозионной защиты, поэтому их используют преимущественно как грунт под лакокрасочные покрытия.

Оксидные покрытия получают оксидированием—окислением поверхности металлов и сплавов. Различают:

- а) термическое оксидирование—контролируемое высокотемпературное окисление на воздухе;
- б) химическое оксидирование—погружение в горячий концентрированный раствор щелочи, содержащий персульфаты, нитраты и хлораты;
- в) электрохимическое оксидирование.

Пример химического оксидирования—«воронение стали». Деталь помещают в ванну с раствором: NaOH , NaNO_3 и NaNO_2 при $t=140^\circ\text{C}$ (20-90 мин.). Получается оксидное покрытие черного цвета с синеватым отливом цвета воронова крыла, состоящее в основном из Fe_3O_4 . Электролитическое оксидирование алюминия и его сплавов называют анодированием. Защитные свойства оксидных пленок повышают пропиткой их маслом или обработкой растворами хроматов.

Фторидные покрытия на магнии в виде нерастворимого MgF_2 получают анодированием металла в 10...30%-ном растворе NH_4HF_2 при комнатной температуре.

Сульфатное покрытие на свинце в виде нерастворимого PbSO_4 образуется при его обработке разбавленной серной кислотой. Хроматное покрытие на цинке в виде нерастворимого ZnCr_2O_7 получают, погружая изделие на несколько секунд в подкисленный H_2SO_4 раствор бихромата натрия.

Силикатные эмали.

По своему составу они являются соединениями кремния и представляют собой непрозрачные покрытия как на цветном, так и на черном металлах. Их получают погружением изделий в эмальную массу с последующей их термообработкой—сушкой и плавлением эмальной массы. Эмальная масса—это многокомпонентная водная суспензия, содержащая SiO_2 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ или Na_2SO_4 уголь и SnO_2 . Изменяя ее состав, можно получить эмали, устойчивые в кислотных и щелочных средах. Железо и его сплавы покрывают эмалью в несколько слоев.

Высокие защитные свойства эмалей обусловлены их практической непроницаемостью для воды и воздуха, даже при повышенных давлениях и температурах. Стекловидные, стеклянные, фосфатные эмали—все это разновидности силикатных. Эмалированные металлы используют при производстве аппаратуры в фармацевтической, химической, пищевой промышленности.

Основной недостаток эмалей — хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах.

Портландцементные покрытия

Портландцемент представляет собой многокомпонентную порошкообразную смесь, состоящую из основных (CaO , MgO , Na_2O) и кислотных (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) компонентов, которая с водой образует пластическую массу. Используя центробежное литье, мастерок или напыление, ее наносят на изделия. Толстые слои, как правило, армируют проволоочной сеткой. Со временем смесь застывает, образуя покрытия до 25 мм толщиной. Достоинством портландцементных покры-

тий является низкая стоимость, близость коэффициента расширения к коэффициенту расширения стали, простота получения и ремонта, а также возможность широкого применения для труб, резервуаров, емкостей и т.д.

К органическим защитным покрытиям относятся покрытия красками, лаками, смолами, полимерными материалами, а также их композициями. Они обеспечивают полную изоляцию изделий от окружающей среды, для них характерны сплошность и высокая адгезия.

Лакокрасочные покрытия

Они известны давно и являются распространенным видом покрытий. Их легко наносить, при этом они хорошо сочетаются с другими способами защиты. Для получения высокой сплошности, их изготавливают многослойными, причем при нанесении последующих слоев каждый предыдущий высушивается. Перед нанесением покрытия поверхность подвергается специальной обработке; для достижения хорошей адгезии наносят фосфатный подслои.

Краска представляет собой суспензии частиц пигмента (оксида металла или его соли – ZnO , TiO_2 , Pb_3O_4 , ZnCrO_4 , PbSO_4 и др.) в органическом или водном связующем. Связующим служат натуральные растительные масла: льняное, ореховое, древесное и др. На воздухе они окисляются, полимеризуются и отверждаются. В настоящее время в качестве связующего используют и синтетические смолы, стойкие к кислотам, щелочам, воде, воздействию высокой температуры.

Лак – это раствор смолы (фенолформальдегидной, эпоксидной, кремнийорганической) в летучем растворителе, например спирте. Для придания цвета покрытиям из лака в них вводят пигменты. Покрытия

из лаков используют в химической промышленности для защиты от коррозии емкостей, трубопроводов и деталей.

Полимерные материалы (пластмассы)

Их применяют для футеровки, изоляции и защиты от коррозии. К ним относятся резина, неопрен, 1,1-полидихлорэтилен и др. Листами, толщиной до 3 мм, изготовленными из этих материалов облицовывают металлические поверхности. Покрытия эффективны в кислотных и щелочных средах, в агрессивных жидкостях и газах. Покрытия из винипласта и полиэтилена в виде клейкой ленты успешно применяют для изоляции трубопроводов и оборудования, расположенных под землей. Одним из наиболее стойких к химическим средам полимерных материалов является политетрафторэтилен (тефлон), незаменимый во многих химических производствах в виде футеровок, прокладок и мембранных клапанов.

Консервация металлоизделий

Большинство из рассмотренных способов защиты изделий, используют и при их консервации – защите изделий на период хранения и транспортировки. Их консервируют на различные сроки: от нескольких часов до нескольких лет. Выбор способа определяется климатическими условиями, видом, габаритами и конструктивными особенностями металлоизделий. Все средства консервации подразделяют на:

- а) масла и смазки;
- б) осушители;
- в) инертные атмосферы;
- г) ингибиторы коррозии.

Масла и смазки применяют для хранения в течении 3...5 лет. Осушители (силикагель-индикатор) используют для снижения влажности воздуха внутри барьерной упаковки (металлические, герметичные контейнеры).

Инертные атмосферы—дорогое средство консервации, применяемое в исключительных случаях (консервация авиатехники в странах с тропическим и морским климатом). В качестве инертных атмосфер часто используют азот или гелий, прошедшие глубокую осушку.

Ингибиторы коррозии — универсальные средства консервации. Возможны следующие способы их применения:

- а) нанесение на поверхность металла из водных растворов или органических растворителей;
- б) конденсация их на поверхности из воздуха, насыщенного их парами;
- в) нанесение на поверхность изделия легкоснимаемой полимерной пленки, содержащей ингибитор;
- г) упаковка в ингибированную бумагу;
- д) внесение в замкнутое пространство пористого носителя с ингибитором.

Барьерными материалами могут служить парафинированная бумага, бумага с нанесенной полимерной или металлической пленкой, поливинилхлоридная и полиэтиленовая пленки и др.

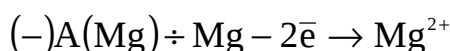
5.9 Методика решения задач

Пример 1. Предложите протектор для защиты изделия из алюминиевой бронзы от коррозии во влажной атмосфере. Приведите уравнение протекания процессов.

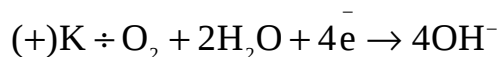
Решение:

Алюминиевая бронза – это сплав меди с алюминием. Протектор, согласно принципу его действия, должен иметь потенциал более отрицательный, чем потенциал меди $\left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,338 \text{ В} \right)$ и алюминия $\left(\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,700 \text{ В} \right)$, например магний $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,370 \text{ В}$.

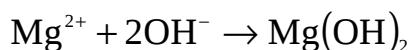
В образующемся гальваническом элементе он будет выступать в качестве анода и разрушаться:



На катоде (изделии) будет протекать процесс разрядки молекул кислорода:



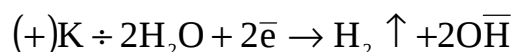
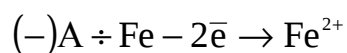
Продуктом коррозии является:



Пример 2. Рассчитайте давление водорода при 25 °С, необходимое для подавления коррозии Fe в деаэрированной воде. Коррозия происходит с образованием гидроксида железа, произведение растворимости которого при 25 °С составляет $7,9 \times 10^{-16}$ (моль/л)³. Приведите уравнения протекающих процессов.

Решение:

Уравнения протекающих электродных процессов таковы:



Коррозия прекращается, когда вся поверхность изделия становится эквипотенциальной, т.е. когда потенциалы катодных и анодных участков равны. Из произведения растворимости рассчитываем предварительно активности ионов Fe^{2+} , OH^- , H^+ , в растворе

$\text{Пр} = a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2$; $a_{\text{OH}^-} = 2a_{\text{Fe}^{2+}}$, откуда получаем

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = \sqrt{\frac{\text{Пр}}{4}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-16}}{4}} = 5,82 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л ,}$$

$$a_{\text{OH}^-} = 2 \cdot 5,82 \cdot 10^{-6} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л .}$$

Активность H^+ находим из ионного произведения воды:

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}; a_{\text{H}^+} = \frac{K_w}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{1,16 \cdot 10^{-5}} = 8,59 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Рассчитываем потенциал анода по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 5,82 \cdot 10^{-6} = -0,594 \text{ В .}$$

Приравнивая это значение к потенциалу катода т.е. водородного электрода:

$$\varphi_{\text{2H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-} = \varphi_{\text{2H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^2 \cdot P_{\text{H}_2}} = -0,059 \text{ pH} - 0,0295 \lg P_{\text{H}_2}$$

определяем искомое давление водорода:

$$-0,594 = -0,59 \text{ pH} - 0,0295 \lg P_{\text{H}_2}$$

$$\lg P_{\text{H}_2} = \frac{0,594 - 0,059 \text{ pH}}{0,0295} = \frac{0,594 + 0,059 \lg 8,59 \cdot 10^{-10}}{0,0295} = 2,00$$

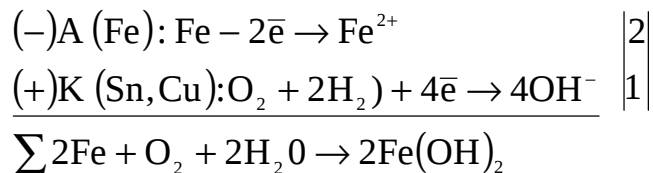
$$P_{\text{H}_2} = 10^2 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,013 \cdot 10^7 \text{ Па} = 10,13 \text{ МПа}$$

Пример 3. Две железные пластины, частично покрытые – одна оловом, другая – медью находятся во влажном воздухе. На какой из них быстрее появится ржавчина? Ответ обоснуйте. Приведите уравнения электродных процессов и состав продуктов коррозии.

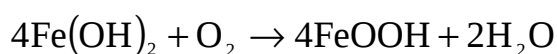
Решение:

Из сравнения стандартных электродных потенциалов металлов ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,141 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,338 \text{ В}$) следует, что покрытия на обеих пластинах являются катодными, поэтому обе будут

подвержены атмосферной коррозии с кислородной деполяризацией (катодный процесс определяется видом и составом коррозионной среды):



Продуктом коррозии является $Fe(OH)_2$, который под действием кислорода воздуха окисляется до $FeO(OH)$ вещества, отвечающему составу бурой ржавчины.



Если нет кинетических затруднений и при всех прочих одинаковых условиях, то ржавчина быстрее появится на пластинке, покрытой медью, т.к. стандартная ЭДС (E°) пары Fe – Cu больше таковой величины для пары Fe – Sn:

$$E_{Fe-Cu}^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = 0,338 - (-0,44) = 0,778V,$$

$$E_{Fe-Sn}^0 = \varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 - \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,141 - (-0,44) = 0,299V$$

5.10 Индивидуальные задания

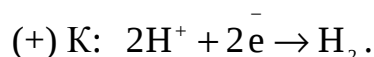
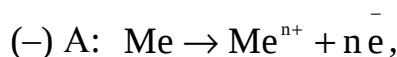
1) Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кадмия. Составьте уравнения электродных процессов, происходящих при коррозии во влажном воздухе в случае нарушения герметичности покрытий.

2) Какой металл может служить протектором для защиты изделия:

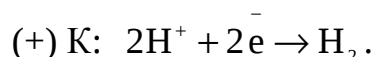
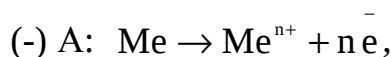
а) из оловянистой бронзы (8-10% Sn)

б) из (Cu – Ag) – сплава в электролите, содержащем соляную кислоту? Приведите уравнения электродных процессов.

Ответ: а) У которого $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 \text{ } \mathbf{P} \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0$;

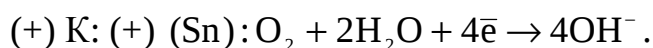
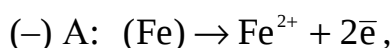


б) У которого $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 \text{ } \mathbf{P} \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$;

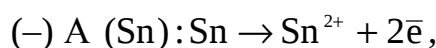


3) Составьте уравнения электродных процессов, происходящих при коррозии луженого железа и луженой меди во влажной атмосфере в случае нарушения герметичности покрытий. Ответ аргументируйте.

Ответ: а) луженое железо:



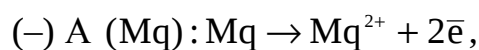
б) луженая медь:



4) Какой из металлов (Zn, Mg, Cu) целесообразно выбрать для протекторной защиты от атмосферной коррозии свинцовой оболочки кабеля? Ответ аргументируйте. Приведите уравнения электродных процессов. Каков состав продуктов коррозии.

Ответ: Mg, т.к. значение

$$E^0 = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -0,126 - (-2,37) = 2,244\text{В} \text{ -наибольшее;}$$



5) Рассчитайте минимальную начальную плотность тока в А/м^2 , необходимую для полной катодной защиты железа, корродирующего с кислородной деполяризацией в морской воде со скоростью $2,4 \text{ г/м}^2\text{сут.}$

Ответ: $i=0,096 \text{ А/м}^2$.

6) Определите толщину оловянного покрытия, нанесенного электролитическим способом из раствора хлорида олова SnCl_2 на железную проволоку при плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$ в течении 20 мин, если выход по току составил 90% ($\rho_{\text{Sn}}=7290 \text{ кг/м}^3$).

Ответ: $\delta=0,27 \text{ мм.}$

7) Какой металл может служить протектором для защиты железа от коррозии в водном растворе с $\text{РН}=9$ в контакте с воздухом. Приведите уравнения электродных процессов.

8) Рассчитайте давление водорода, необходимое для подавления коррозии железа в растворе с $a_{\text{Fe}^{2+}}=0,058$ моль/л и $\text{РН}=3$. Приведите уравнения электродных процессов.

Ответ: $P_{\text{H}_2} = 1,3 \cdot 10^9 \text{ мПа.}$

9) С какой целью оборудование при производстве серной кислоты покрывают свинцовыми листами, а в окислитель ракетного топлива (концентрированные растворы HNO_3) добавляют фосфорную и плавиковую кислоты. Ответ аргументируйте.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Термодинамические и электрохимические величины

T	- термодинамическая температура, абсолютная температура,	К
t	- температура по Цельсию,	$^{\circ}\text{C}$
Q, q	- количество теплоты,	Дж; кДж
W	- работа,	Дж; кДж
U	- внутренняя энергия,	Дж; кДж; Дж/моль кДж/моль
S	- энтропия,	Дж/(моль $\times$ К)
H	- энтальпия,	Дж; кДж; Дж/моль; кДж/моль
$G=$ $H-TS$	- энергия Гиббса,	Дж; кДж; Дж/моль; кДж/моль
C	- теплоемкость вещества,	Дж/К
$C_n=$ $C/n_{(i)}$	- молярная теплоемкость,	Дж/(моль $\times$ К)
C_p	- молярная теплоемкость при постоянном давлении,	Дж/(моль $\times$ К)
C_v	- молярная теплоемкость при постоянном объеме,	Дж/(моль $\times$ К)
$\Delta_f H(i)$ $\Delta_c H(i)$	- изменение энтальпии соответственно при образовании, сгорании вещества i ,	кДж/моль Дж/моль
M_i	- химический потенциал вещества i ,	кДж/моль Дж/моль
$K_p, K_c,$ K_x	- константы (эмпирические) равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления (P_i), молярные концентрации (C_i), молярные доли (x_i), соответственно	

K_p^0	- термодинамическая константа равновесия	
$K_{\Delta,a}$	- константы равновесия диссоциации, выраженные через равновесные активности и концентрации, соответственно	
$K_{\Delta,C}$		
φ, φ^0	- электродный потенциал и стандартный электродный потенциал, соответственно.	
$E = \varphi_k - \varphi_a$	- электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента,	В
U	- напряжение разложения вещества при электролизе,	В
$M_{\text{э.х.},i}$	электрохимическая эквивалентная масса,	г/кл
$M_{\text{экв}(i)}/F$	F- постоянная Фарадея,	кл/моль
η	- перенапряжение электродное,	В
α_i	- степень диссоциации вещества i, $\times 100\%$	
pH=	- $\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$ – водородный показатель;	
РОН=	- $\lg[\text{ОН}^-]$ –гидроксидный показатель;	
ПР	$\text{ПР}(A_i^{n_i^+} \cdot B_j^{n_j^-}) = [A^{n^+}]^i \times [B^{n^-}]^j$ -произведение растворимости Вещества;	
$A_i B_j$	-	Моль ^{i+j} /л ^{i+j}
[]	- равновесные концентрации соответствующих ионов,	Моль/л
E_a	- энергия активации,	Дж/моль; кДж/моль
E_+, E_-	- энергия активации прямой и обратной реакции,	Дж/моль; кДж/моль

Таблица 1 – Термодинамические свойства веществ (при T=298,15K)

Вещество (состояние)	$D_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль К)	$D_f G^0_{298}$, кДж/моль	$C^0_{p, 298}$, Дж/(моль К)
1	2	3	4	5
Простые вещества				
Aq _(кр)	0	4255	0	25,44
Al _(кр)	0	28,33	0	24,35
As _(серый)	0	35,61	0	24,74
Au _(кр)	0	47,40	0	25,36
B _(кр)	111,88	5,86	0	11,09
Ba (α)	30,91	60,67	0	28,28
Be _(кр)	0	9,54	0	16,44
Br _(г)	1,83	174,90	82,44	20,79
Br _{2(ж)}	0	245,37	3,14	36,07
Br _{2(гл)}	0	152,21	0	75,69
C _(алмаз)	0	2,37	2,83	6,11
C _(графит)	121,34	5,74	0	8,54
Ca _(кр)	0	41,42	0	26,36
Cd _(кр)	0	51,76	0	25,94
Cl _(г)	0	165,08	105,35	21,84
Cl _{2(г)}	0	222,98	0	33,93
Co _(кр)	0	30,04	0	24,81
Cr _(кр)	79,38	23,64	0	23,35
Cs _(кр)	0	84,35	0	31,38
Cu _(кр)	0	33,14	0	24,43
F _(г)	0	158,64	62,30	22,75
F _{2(г)}	217,98	202,67	0	31,30
Fe _(кр)	0	27,15	0	24,98
Ge _(кр)	0	31,09	0	23,35
H _(г)	106,76	114,60	203,28	20,79
H _{2(г)}	0	130,52	0	28,83
Hq _(ж)	0	75,90	0	27,99
I _(г)	62,43	260,60	0	36,90
I _{2(кр)}	0	116,14	0	54,44
In _(кр)	0	57,82	0	26,74
K _(кр)	0	64,18	0	29,58
La _(кр)	0	56,90	0	27,82
Li _(кр)	0	28,24	0	24,73
Mg _(кр)	0	32,68	0	24,89
Mn _(кр)	0	32,01	0	26,28
Mo _(кр)	0	28,62	0	24,06
N _{2(г)}	0	191,50	0	29,12
Na _(кр)	0	51,21	0	28,24
Ni _(кр)	0	29,87	0	26,07

1	2	3	4	5
O _(г)	249,17	160,95	231,75	21,91
O _{2(г)}	0	205,04	0	29,37
P _(бел)	0	41,09	0	23,82
P _(красн)	-17,45	22,80	-12,00	21,39
Pb _(Кр)	0	64,81	0	26,82
Pt _(Кр)	0	41,55	0	25,86
S _{монокл}	0,38	32,55	0,19	22,64
S _(ромб)	0	31,92	0	22,68
Sb _(Кр)	0	45,69	0	25,23
Se _(Кр)	0	42,44	0	25,36
Si _(Кр)	0	18,33	0	19,99
Sn _(Кр)	0	51,55	0	26,99
Sr _(Кр)	0	55,69	0	26,36
Te _(Кр)	0	49,50	0	25,71
Tl _(Кр)	0	64,18	0	26,32
W _(Кр)	0	32,64	0	24,27
Zn _(Кр)	0	41,63	0	25,44
Zr _(Кр)	0	38,99	0	25,44
Неорганические вещества				
AqBr _(Кр)	-100,42	107,11	-97,02	52,30
AqCl _(Кр)	-126,78	96,23	-105,94	50,79
Aq ₂ O _(Кр)	-30,54	121,75	-10,90	65,86
AlBr _{3(Кр)}	-513,38	180,25	-490,60	100,50
AlCl _{3(Кр)}	-704,17	109,29	-628,58	91,00
Al ₂ O _{3(Кр)}	-1675,69	50,97	-1582,27	79,04
BCl _{3(г)}	-402,96	290,08	-387,98	62,23
BF _{3(г)}	-1136,58	254,01	-1119,93	50,46
B ₂ O _{3(Кр)}	-1270,43	53,83	-1191,29	62,76
CO _(г)	-110,53	197,55	-137,15	29,14
CO _{2(г)}	-393,51	213,66	-394,37	37,11
CoCl _{2(г)}	-219,50	283,64	-205,31	57,76
CaCO _{3(Кр)}	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47
CaCl _{2(Кр)}	-795,92	108,37	-749,34	72,59
CaO _(Кр)	-1220,89	68,45	-1168,46	67,03
Cr ₂ O _{3(Кр)}	-1140,56	81,17	-1058,97	104,52
Cu(NO ₃) _{2(Кр)}	-310,00	192,00	-117,00	-
CuO _(Кр)	-162,00	42,63	-134,26	42,30
FeCO _{3(Кр)}	-738,15	95,40	-665,09	83,26
FeO _(Кр)	-264,85	60,75	-244,30	49,92
FeS _{2(Кр)}	-174,40	52,93	-166,05	62,17
Fe ₂ O _{3(Кр)}	-822,16	87,45	-740,34	103,76
HBr _(г)	-36,38	198,58	-53,43	29,14
HCl _(г)	-92,31	186,79	-95,30	29,14
HF _(г)	-273,30	173,67	-275,41	29,14

1	2	3	4	5
Неорганические вещества				
HJ _(r)	36,36	206,48	1,58	29,16
HNO _{3(r)}	-133,91	266,78	-73,78	54,12
HNO _{3(ж)}	-173,00	156,16	-79,90	109,87
H ₂ O _(Kp)	-291,85	39,33	-	-
H ₂ O _(ж)	-285,83	69,95	-273,23	75,30
H ₂ O _(r)	-241,81	188,72	-228,61	33,61
H ₂ O _{2(ж)}	-187,86	109,60	-120,52	89,33
H ₂ S _(r)	-20,60	205,70	-33,50	33,44
H ₂ SO _{4(ж)}	-813,99	156,90	-690,14	138,91
H ₃ PO _{4(Kp)}	-1279,05	110,50	-1119,20	106,06
JnCl _(Kp)	-186	95	-164	48
JnCl _{3(Kp)}	-617	138	-541	-
Jn ₂ O _{3(Kp)}	-925,92	107,95	-831,98	92,05
KBr _(Kp)	-393,80	95,94	-380,60	52,30
KCl _(Kp)	-436,68	82,55	-408,93	51,49
KMnO _{4(Kp)}	-828,89	171,54	-729,14	117,57
KOH _(Kp)	-424,72	79,28	-379,22	65,60
K ₂ CO _{3(Kp)}	-1150,18	155,52	-1064,87	114,44
K ₂ Cr ₂ O _{7(Kp)}	-2067,27	291,21	-1887,85	219,70
LiCl _(Kp)	-408,27	59,30	-384,30	48,39
LiOH _(Kp)	-484,67	42,78	-439,00	49,58
Li ₂ CO _{3(Kp)}	-1216,00	90,16	-1132,67	96,20
MqCl _{2(Kp)}	-644,80	89,54	-595,30	71,25
MqCO _{3(Kp)}	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11
MqO _(Kp)	-601,49	27,07	-569,27	37,20
MnCO _{3(Kp)}	-881,66	109,54	-811,40	81,50
MnO _(Kp)	-385,10	61,50	-363,34	44,10
MnO _{2(Kp)}	-521,49	53,14	-466,68	54,02
NH _{3(r)}	-45,94	192,66	-16,48	35,16
NH ₄ CL _(Kp)	-314,22	95,81	-203,22	84,10
NH ₄ NO _{3(Kp)}	-365,43	151,04	-183,93	139,93
NO _(r)	91,26	210,64	87,58	29,58
NO _{2(r)}	34,19	240,06	52,29	36,66
N ₂ O _(r)	82,01	219,83	104,12	38,62
N ₂ O _{4(r)}	11,11	304,35	99,68	79,16
N ₂ O _{5(r)}	13,30	355,65	117,14	95,28
NaBr _(Kp)	-361,91	86,82	-349,34	51,90
NaCl _(Kp)	411,12	72,13	-384,13	50,81
Na ₂ CO _{3(Kp)}	-1130,80	138,80	-1048,20	70,63
NaOH _(Kp)	-426,35	64,43	-380,29	59,66
Na ₂ O _(Kp)	-417,98	75,06	-379,26	68,89
NiO _(Kp)	-239,74	37,99	-211,60	44,31
PCl _{3(r)}	-287,02	311,71	-267,98	71,84

1	2	3	4	5
Неорганические вещества				
$\text{PCl}_{5(\text{г})}$	-374,89	364,47	-305,10	112,97
$\text{PbCO}_{3(\text{Кр})}$	-699,56	130,96	-625,87	87,45
$\text{PbCl}_{2(\text{Кр})}$	-359,82	135,98	-314,56	76,99
$\text{PbO}_{(\text{Красн})}$	-219,28	66,11	-189,10	45,81
$\text{PbO}_{2(\text{Кр})}$	-276,56	71,92	-217,56	64,77
$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-296,90	248,07	-300,21	39,87
$\text{SO}_{3(\text{г})}$	-395,85	256,69	-371,17	50,09
$\text{SiCl}_{4(\text{г})}$	-657,52	330,95	-617,62	90,37
$\text{SiH}_{4(\text{г})}$	34,73	204,56	57,18	42,89
$\text{SiO}_{2(\text{кварц-}\alpha)}$	-910,94	41,84	-856,67	44,43
$\text{SiO}_{2(\text{стекло})}$	-903,49	46,86	-850,71	44,35
$\text{SnO}_{(\text{Кр})}$	-285,98	56,48	-265,88	44,35
$\text{SnO}_{2(\text{Кр})}$	-580,74	52,30	-519,83	52,59
$\text{TiCl}_{4(\text{г})}$	-763,16	354,80	-726,85	95,45
$\text{TiCl}_{2(\text{Кр})}$	-315	325	-293	-
TiO_2 (Рутил)	-944,75	50,33	-889,49	55,04
$\text{TiCl}_{(\text{кр})}$	-204,18	11,29	-184,98	52,70
$\text{WO}_{3(\text{Кр})}$	-842,91	75,90	-764,11	72,79
$\text{ZnCO}_{3(\text{Кр})}$	-812,53	80,33	-730,66	80,08
$\text{ZnO}_{(\text{Кр})}$	-348,11	43,51	-318,10	40,25
Органические вещества				
$\text{CH}_{4(\text{г})}$ (метан)	-74,85	186,27	-50,85	35,7
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$ ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$ (этилен)	52,30	219,45	68,14	43,56
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$ (этан)	-84,67	229,49	-32,93	52,64
$\text{C}_3\text{H}_{6(\text{г})}$ (пропен)	20,41	266,94	62,70	63,89
$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$ (пропан)	-103,85	269,91	-23,53	73,51
$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$ (бутан)	-126,15	310,12	-17,19	97,45
$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}$ (бензол)	49,03	173,26	124,38	135,14
$\text{C}_6\text{H}_{12(\text{ж})}$ (цикло-гексан)	82,93	269,20	129,68	81,67
$\text{C}_6\text{H}_{12(\text{г})}$ (цикло-гексан)	-156,23	204,35	26,60	156,48

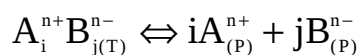
Таблица 2 – Термодинамические свойства ионов в водных растворах (при T=298,15K)

Ион	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/мольК	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	Ион	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/мольК	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль
Aq^+	105,75	73,39	77,10	H^+	0	0	0
Al^{3+}	-529,69	-301,25	-489,80	S^{2-}	32,64	-14,52	85,40
Ba^{2+}	-524,05	8,79	-547,50	SO_3^{2-}	-638,27	-38,28	-486,73
Br^-	-121,50	82,84	-104,04	SO_4^{2-}	-909,26	18,20	-743,99
Ca^{2+}	-542,66	-55,23	-552,70	Sr^{2+}	-545,51	-26,36	-560,97
Cd^{2+}	-75,31	-70,92	-77,65	J^-	-56,90	106,69	-51,94
Cl^-	-167,07	56,74	-131,29	K^+	-252,17	101,04	-282,62
Co^{2+}	-56,61	-110,46	-53,64	Mq^{2+}	-461,75	-119,66	-455,24
Co^{3+}	94,14	-285,01	129,70	Mn^{2+}	-220,50	-66,94	-229,91
Cr^{3+}	-235,98	-215,48	-223,06	MnO_4^-	-533,04	196,23	-440,28
CrO_4^{2-}	-875,42	46,02	-720,91	Na^+	-240,30	58,41	-261,90
$Cr_2O_7^{2-}$	-1490,93	270,39	-1295,62	NH_4^+	-132,80	112,84	-79,52
Cu^{2+}	66,94	-92,72	65,56	NO_3^-	-207,38	146,94	-111,49
F^-	-333,84	-14,02	-279,99	Ni^{2+}	-53,14	-126,05	-45,56
Fe^{2+}	-87,86	-113,39	-84,88	OH^-	-230,02	-10,71	-157,35
Fe^{3+}	-47,70	-299,30	-10,53	Zn^{2+}	-153,64	-110,62	-147,16

Таблица 3 – Константы диссоциации ($K_{\text{дс}}$) слабых электролитов в водных растворах (при $T=298,15\text{K}$)

Вещество	Константы диссоциации, $K_{\text{дс}}$, мол/л			
AqOH	$K=9,77 \times 10^{-3}$			
Al(OH) ₃	$K_1=7,41 \times 10^{-9}$;	$K_2=2,14 \times 10^{-9}$		
Be(OH) ₂	$K_1=3,16 \times 10^{-7}$;	$K_2=5,01 \times 10^{-9}$		
Cd(OH) ₂	$K_1=8,31 \times 10^{-4}$;	$K_2=4,17 \times 10^{-7}$		
Co(OH) ₂	$K_1=7,94 \times 10^{-5}$;	$K_2=7,94 \times 10^{-6}$		
Cu(OH) ₂	$K_1=6,61 \times 10^{-8}$;	$K_2=2,19 \times 10^{-7}$		
Fe(OH) ₃	$K_1=4,79 \times 10^{-8}$;	$K_2=1,82 \times 10^{-11}$		
Ga(OH) ₃	$K_1=1,05 \times 10^{-10}$;	$K_2=3,24 \times 10^{-11}$		
NH ₄ OH	$K=1,74 \times 10^{-5}$			
Pb(OH) ₂	$K_1=5,01 \times 10^{-4}$;	$K_2=1,41 \times 10^{-8}$		
Sn(OH) ₂	$K_1=1,66 \times 10^{-13}$;	$K_2=2,14 \times 10^{-14}$		
Sn(OH) ₄	$K_1=1,66 \times 10^{-13}$;	$K_2=2,14 \times 10^{-14}$		
Ti(OH) ₄	$K_1=1,02 \times 10^{-11}$;	$K_2=3,09 \times 10^{-13}$		
Zn(OH) ₂	$K_1=1,32 \times 10^{-5}$;	$K_2=4,90 \times 10^{-7}$		
H ₂ O	$K=1,82 \times 10^{-16}$			
H ₃ AsO ₄	$K_1=5,5 \times 10^{-3}$;	$K_2=1,07 \times 10^{-7}$;	$K_3=3 \times 10^{-12}$	
H ₃ BO ₃	$K_1=3,75 \times 10^{-10}$;	$K_2=1,8 \times 10^{-13}$;	$K_3=1,6 \times 10^{-14}$	
HBrO	$K=2,06 \times 10^{-9}$			
HCN	$K=4,93 \times 10^{-10}$			
HCOOH	$K=1,78 \times 10^{-4}$			
CH ₃ COOH	$K=1,74 \times 10^{-5}$			
H ₂ CO ₃	$K_1=4,27 \times 10^{-7}$;	$K_2=4,68 \times 10^{-11}$		
H ₂ C ₂ O ₄	$K_1=6,46 \times 10^{-2}$;	$K_2=6,17 \times 10^{-5}$		
HClO	$K=2,82 \times 10^{-8}$			
HF	$K=6,67 \times 10^{-4}$			
HNO ₂	$K=5,13 \times 10^{-4}$			
H ₂ O ₂	$K=2,40 \times 10^{-12}$			
H ₃ PO ₄	$K_1=7,2 \times 10^{-3}$;	$K_2=6,2 \times 10^{-8}$;	$K_3=4,6 \times 10^{-13}$	
H ₂ S	$K_1=1,05 \times 10^{-7}$;	$K_2=1,23 \times 10^{-13}$		
H ₂ SO ₃	$K_1=1,7 \times 10^{-2}$;	$K_2=6,31 \times 10^{-8}$		

Таблица 4 – Произведение растворимости (ПР) веществ в воде (при 25⁰С)



$$ПР = [A^{n+}]^i \cdot [B^{n-}]^j = f(T), \text{ моль}^{i+j} / \text{л}^{i+j}$$

Вещество (электролит)	ПР	Вещество (электролит)	ПР
AqBr	5×10^{-13}	Cd(OH) ₂	$4,3 \times 10^{-15}$
AqCl	$1,8 \times 10^{-10}$	CdS	$6,5 \times 10^{-8}$
AqCNS	$7,0 \times 10^{-15}$	CoC ₂ O ₄	$6,3 \times 10^{-8}$
Aq ₂ CO ₃	$8,7 \times 10^{-12}$	Co(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-15}$
Aq ₂ CrO ₄	$1,2 \times 10^{-12}$	CoS	$1,8 \times 10^{-20}$
Aq ₂ S	$7,2 \times 10^{-50}$	Cr(OH) ₃	$1,1 \times 10^{-30}$
Aq ₂ SO ₄	$1,2 \times 10^{-5}$	CuBr	$6,6 \times 10^{-9}$
AqJ	$2,3 \times 10^{-16}$	CuCl	$2,2 \times 10^{-7}$
Al(OH) ₃	$5,7 \times 10^{-32}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \times 10^{-20}$
BaCO ₃	$4,9 \times 10^{-9}$	CuS	$1,4 \times 10^{-36}$
BaSO ₄	$1,8 \times 10^{-10}$	FeCO ₃	$2,9 \times 10^{-11}$
Bi(OH) ₃	$3,0 \times 10^{-36}$	Fe(OH) ₂	$7,9 \times 10^{-16}$
CaCO ₃	$4,4 \times 10^{-9}$	FePO ₄	$1,1 \times 10^{-26}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \times 10^{-9}$	FeS	$3,4 \times 10^{-17}$
CaF ₂	$4,0 \times 10^{-11}$	Mq(OH) ₂	$6,8 \times 10^{-12}$
Ca(OH) ₂	$6,3 \times 10^{-6}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-14}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \times 10^{-25}$	PbJ ₂	$8,7 \times 10^{-9}$
CaSO ₃	$3,2 \times 10^{-7}$	PbSO ₄	$1,7 \times 10^{-8}$
CaSO ₄	$3,7 \times 10^{-5}$	Zn(OH) ₂	$3,0 \times 10^{-16}$

Таблица 5 – Стандартные электродные и окислительно-восстановительные потенциалы (φ^0) в водных растворах (при 298,15K)

Электрод	Электродная реакция	j^0 , В
1. Электроны первого рода (обратимые относительно иона)		
1.1 Обратимые относительно катиона		
Aq^+/Aq	$Aq^+ + e = Aq$	+0,799
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,700
Am^{3+}/Am	$Am^{3+} + 3e = Am$	-2,320
Au^+/Au	$Au^+ + e = Au$	+1,691
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,498
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,905
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2e = Be$	-1,847
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,866
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,404
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,744
Cr^{2+}/Cr	$Cr^{2+} + 2e = Cr$	-0,852
Cs^+/Cs	$Cs^+ + e = Cs$	-2,923
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,338
Cu^+/Cu	$Cu^+ + e = Cu$	+0,521
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,036
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,440
Hq^{2+}/Hq	$Hq^{2+} + 2e = Hq_{(ж)}$	+0,854
Hq_2^{2+}/Hq	$1/2(Hq_2^{2+}) + e = Hq$	+0,798
K^+/K	$K^+ + e = K$	-2,924
Mq^{2+}/Mq	$Mq^{2+} + 2e = Mq$	-2,370
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,192
Mo^{3+}/Mo	$Mo^{3+} + 3e = Mo$	-0,200
Na^+/Na	$Na^+ + e = Na$	-2,711
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	0,234
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	0,126
Pd^{2+}/Pd	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0,915
Rb^+/Rb	$Rb^+ + e = Rb$	-2,925
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,141
Sr^{2+}/Sr	$Sr^{2+} + 2e = Sr$	-2,888
Ti^{3+}/Ti	$Ti^{3+} + 3e = Ti$	-1,208
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2e = V$	-1,125
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,763

Продолжение таблицы 5

Электрод	Электродная реакция	j^0 В
<i>Электроды первого рода (обратимые относительно иона)</i>		
$\text{Br}_{2(\text{ж})}/\text{Br}^-$	$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + e = \text{Br}^-$	+1,065
S/S^{2-}	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,444
Se/Se^{2-}	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	-0,92
$\text{J}_{2(\text{Кр})}/\text{J}^-$	$\frac{1}{2}\text{J}_2 + e = \text{J}^-$	+0,535
1.3 Газовые электроды		
$\text{Cl}_2 \text{Cl}^-$	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e = \text{Cl}^-$	+1,358
$\text{F}_2 \text{F}^-$	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + e = \text{F}^-$	+2,866
$\text{H}^+ \text{H}_2$	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000
$\text{H}_2 \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} + e = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,828
$\text{O}_2 \text{OH}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$	+0,401
$\text{H}^+ \text{O}_2$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}$	+1,229
<i>Электроды второго рода (обратимые относительно катиона)</i>		
$\text{Br}^- \text{AqBr}, \text{Aq}$	$\text{AqBr} + e = \text{Aq} + \text{Br}^-$	+0,071
$\text{Cl}^- \text{AqCl}, \text{Aq}$	$\text{AqCl} + e = \text{Aq} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{CN}^- \text{AqCN}, \text{Aq}$	$\text{AqCN} + e = \text{Aq} + \text{CN}^-$	-0,017
$\text{J}^- \text{AqJ}, \text{Aq}$	$\text{AqJ} + e = \text{Aq} + \text{J}^-$	-0,151
$\text{OH}^- \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Ca}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,018
$\text{OH}^- \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,875
$\text{Br}^- \text{Hq}_2\text{Br}_2, \text{Hq}$	$\frac{1}{2}\text{Hq}_2\text{Br}_2 + e = \text{Hq} + \text{Br}^-$	+0,142
$\text{Cl}^- \text{Hq}_2\text{Cl}_2, \text{Hq}$	$\frac{1}{2}\text{Hq}_2\text{Cl}_2 + e = \text{Hq} + \text{Cl}^-$	+0,268
$\text{OH}^- \text{Mq}(\text{OH})_2, \text{Mq}$	$\text{Mq}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mq} + 2\text{OH}^-$	-2,689
$\text{OH}^- \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,749
$\text{J}^- \text{PbJ}_2, \text{Pb}$	$\text{PbJ}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{J}^-$	-0,379
$\text{SO}_4^{2-} \text{PbSO}_4, \text{Pb}$	$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{OH}^- \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,243

Окислительно-восстановительные потенциалы систем (нейтральный металлический электрод-платина)		
Система: Окислительная форма (O_{ϕ}) Восстановительная форма (B_{ϕ}) среда	Окислительно-восстановительная реакция	$j^0, \text{В}$
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,743
Co^{3+}/Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,808
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,409
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{кисл})}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
$\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_2_{(\text{щел})}$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,125
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,158
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,543
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,499
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2_{(\text{кисл})}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,725
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}_{(\text{кисл})}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,531
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2_{(\text{щел.})}$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,588
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}_{(\text{кисл})}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,239
$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2_{(\text{кисл})}$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,930
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}_{(\text{кисл})}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4_{(\text{кисл})}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}$	+0,151
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}_{(\text{щел.})}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,932

Основные физико-химические константы.

Атомная единица массы (а.е.м) –

$$1 \text{ а.е.м.} = m({}_{6}^{12}\text{C})/12 = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Постоянная Авагадро

$$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1};$$

Универсальная газовая постоянная

$$R = 8,3145 \text{ Дж/мольК} = 0,082 \text{ атм/мольК};$$

Постоянная Больцмана

$$K = R/N_A = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ Дж/К};$$

Постоянная Фарадея

$$F = N_A \cdot e = 96485,3 \text{ кл/моль};$$

Объем моля идеального газа при нормальных условиях (н.у.)

$$V_M = 22,4141 \text{ л/моль}; T = 273,15\text{К};$$

$$P = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм.рт.ст.};$$

Стандартные термодинамические условия:

$$P = 1 \text{ атм}; T = 298,15\text{К}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976.
2. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1998.
3. Фролов В.В. Химия. – М.: Высшая школа, 1986.
4. Горбунов А.И. Теоретические основы общей химии.– М.:Издательство МГТУ им. Н.Э.Баумана , 2001.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999.
6. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1999.
7. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Высшая школа, 1976.
8. Ф.Тодт. Коррозия и защита металлов. – Л.: Химия, 1967.
9. Жуков А.П., Малахов Ф.И. Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высшая школа, 1991.
10. Краткий справочник физико-химических величин /под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.– Л.: Химия, 1983.
11. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987.
12. Физические величины. Справочник /под ред. И.С. Григорьева, Е.С. Мейлихова – М.: Энергоиздат, 1991.