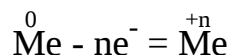


КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

Корозія металів – це руйнування металів та сплавів під час їх взаємодії з навколишнім середовищем. Продуктами корозії є оксиди, гідроксиди або солі, які містять атоми металів з позитивним ступенем окиснення. Отже, корозія - це процес окиснення металів, тобто їх перехід з вільного до окисненого стану:



Енергія Гіббса утворення продуктів корозії – величини від'ємні, а енергія Гіббса утворення металів у вільному стані дорівнює нулю, тому перетворення металів на їх сполуки супроводжується зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) і відбувається довільно. Отже, причина корозії - термодинамічна нестабільність металів у вільному стані у навколишньому середовищі.

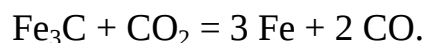
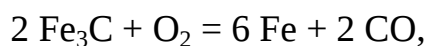
За характером руйнування металів розрізняють такі типи корозії:

1. Рівномірна корозія, яка рівномірно охоплює всю поверхню металу.
2. Місцева корозія – зосереджена на окремих ділянках поверхні металу. Місцеву корозію за виглядом її осередків поділяють на плямисту, точкову та найбільш небезпечну – пітингову корозію, коли осередки корозії мають вигляд булавочних уколів.
3. Міжкристалітна корозія – уражає метал на межі між кристалітами.
4. Транскристалітна корозія – проходить крізь всі кристаліти.
5. Селективна корозія – уражає один з компонентів сплавів.

Класифікація процесів корозії за механізмом їх перебігу

I. Хімічна корозія. Хімічна корозія відбувається у неструмопровідному середовищі, а саме, у рідких неелектролітах або внаслідок дії на метал сухих агресивних газів (H_2S , O_2 , SO_2 тощо) за високих температур, що виключають утворення плівки вологи на поверхні металів. Наприклад, корозія двигунів внутрішнього згоряння, деталей турбін, ракетних двигунів, окиснення металів в печах, домнах тощо.

Для сплавів важливою є також різниця у швидкості окиснення їх компонентів. Це призводить до зміни складу сплавів, що впливає на їх фізичні властивості. Особливо небезпечним є зменшення внаслідок корозії вмісту карбону, який містить сталь у вигляді ферум карбіду Fe_3C . Своєю твердістю сталь зобов'язана саме присутності Fe_3C у своєму складі. За нагрівання сталі атоми карбону під дією O_2 та CO_2 окиснюються швидше, ніж атоми феруму:



Вміст атомів карбону на поверхні сталі зменшується і тверда сталь перетворюється на м'яке залізо.

Отже, в основі хімічної корозії – звичайні хімічні окисно-відновні реакції. Тобто процес хімічної корозії не пов'язаний з електричним струмом.

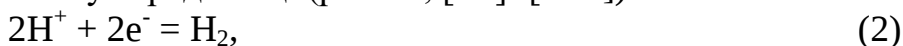
2. *Електрохімічна корозія.* Процес електрохімічної корозії пов'язаний з електричним струмом і відбувається у струмопровідному середовищі, тобто, якщо металічний виріб перебуває у водному розчині або на його поверхні утворюється плівка вологи. Отже, механізм електрохімічної корозії можна розглядати як перебіг анодного та катодного процесів, які відбуваються у корозійному гальванічному елементі (ГЕ), що виникає довільно. На аноді корозійного ГЕ відбувається окиснення металу:



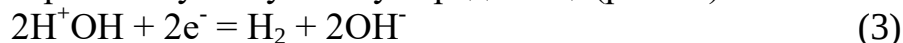
Роль катода відіграють метали з більшим електродним потенціалом; неметалічні домішки (наприклад, Fe_3C у складі сталі); менш деформовані, більш збагачені киснем ділянки поверхні металу, пориста та ушкоджена оксидна плівка. На катоді відбувається відновлення компонентів навколишнього середовища, а саме йонів H^+ чи атомів гідрогену води H^+OH або, якщо у середовищі присутній кисень, то відновлення атомів кисню, що складають молекули O_2 :

а) у відсутності кисню:

– у кислому середовищі ($\text{pH} < 7$, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$):



– у нейтральному та лужному середовищі ($\text{pH} \geq 7$):



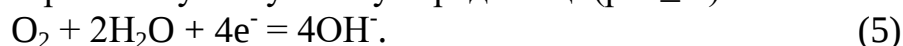
Хоча у лужному середовищі ($\text{pH} > 7$) існують переважно йони OH^- ($[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$), але ці аніони не здатні приєднувати електрони, тому у лужному середовищі, як і у нейтральному ($\text{pH}=7$, $[\text{OH}^-]=[\text{H}^+]$), на катоді відновлюються атоми гідрогену, що містяться у молекулах води.

б) за наявності кисню:

– у кислому середовищі ($\text{pH} < 7$):



– у нейтральному та лужному середовищі ($\text{pH} \geq 7$):



Умова перебігу корозії: потенціал анодного процесу, тобто потенціал окиснення металу (потенціал металічного електрода $\phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$), повинен бути меншим, ніж потенціал процесу відновлення, який відбувається на катоді корозійного ГЕ.

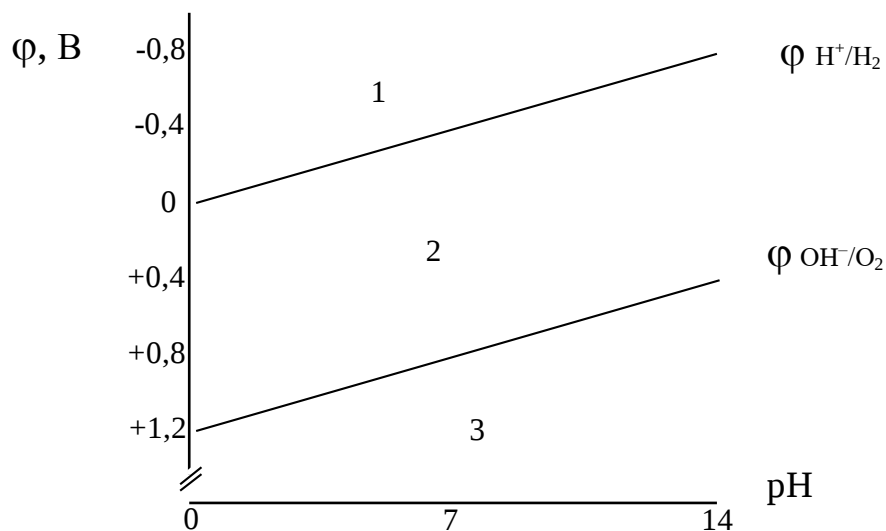
Потенціал процесу відновлення гідрогену розраховуємо за рівнянням Нернста для водневого електрода (10.8):

$$\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH},$$

а потенціал процесу відновлення кисню – за рівнянням Нернста для кисневого електрода (10.9):

$$\phi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 1,23 - 0,059\text{pH}.$$

Залежність потенціалів водневого та кисневого електродів від pH розчинів наведена на малюнку:



Якщо потенціал металу менший і за потенціал водневого, і за потенціал кисневого електродів:

$$\phi_{Me^{n+}/Me} < \phi_{H^+/H_2, \text{ катод}},$$

$$\phi_{Me^{n+}/Me} < \phi_{OH^-/O_2, \text{ катод}},$$

то метал кородує у будь-якому середовищі, тобто і за наявності кисню, і у його відсутності (зона 1).

Якщо потенціал металу більший за потенціал водневого електрода, але менший за потенціал кисневого електрода:

$$\phi_{H^+/H_2, \text{ катод}} < \phi_{Me^{n+}/Me} < \phi_{OH^-/O_2, \text{ катод}},$$

то корозія металу відбувається тільки за наявності кисню у навколишньому середовищі (зона 2).

Якщо потенціал металу більший за потенціал як кисневого, так і водневого електродів:

$$\phi_{Me^{n+}/Me} > \phi_{H^+/H_2, \text{ катод}},$$

$$\phi_{Me^{n+}/Me} > \phi_{OH^-/O_2, \text{ катод}},$$

то корозія металу неможлива (зона 3).

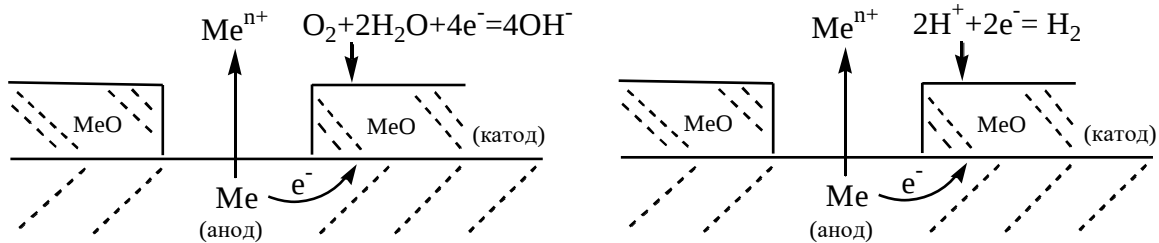
Фактори, що сприяють корозії

1. Контакт металів різної природи:

- а) у приладах та механізмах - це контакт деталей, вироблених з різних металів,
- б) у технічних металах - це контакт основного металу з домішками інших металів,
- в) у сплавах - це контакт різних компонентів сплавів.

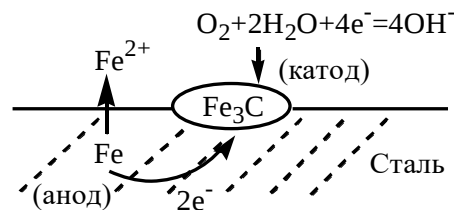
Роль анода у таких корозійних ГЕ відіграє метал з меншим електродним потенціалом.

2. *Пори та ушкодження оксидної плівки*, що вкриває поверхню металу. Катодом корозійного ГЕ є оксидна плівка, а оголена поверхня металу – анодом, тобто внаслідок корозії руйнується метал.



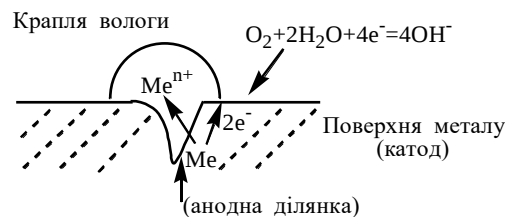
3. *Механічні деформації*, що виникають внаслідок обробки металу. При контакті двох ділянок металу – деформованого та недеформованого – виникає корозійний ГЕ, анодом якого є деформована ділянка металу. Саме тому поломки металічних виробів відбуваються у місцях пресувань, свердління, витягування тощо.

4. *Неметалічні включення* у складі металу. Наприклад, сталь містить включення ферум карбїду Fe_3C . Ці включення під час корозії сталі є катодами, а основний метал, тобто залізо, виступає у ролі анода.



5. *Нерівномірне постачання кисню повітря до поверхні металу.*

Якщо на поверхні металу знаходяться сторонні частинки, наприклад, такі, як крапельки вологи, бульбашки будь-якого газу, частинки бруду, то під ними швидко вичерпується кисень повітря. Ці ділянки поверхні металу є анодами корозійних ГЕ, а більш забезпечені киснем ділянки є катодами. Оскільки площа поверхні анода набагато менша за площу поверхні катода, густина корозійного струму на анодних ділянках значно збільшується. Через те, що розчинення металу зосереджується на маленькій площі поверхні металу, осередки корозії мають вигляд булавочних уколів (пітингова корозія).



Розглянутий фактор сприяє корозії металічних виробів (труб, нафтопроводів, будівельних конструкцій тощо) у ґрунті, якщо ґрунт нерівномірно прилягає до поверхні металу. Та частина поверхні металу, що відокремлена від ґрунту прошарком повітря, стає катодом, а руйнується та частина поверхні металу, до якої щільно прилягає ґрунт, що утруднює доступ повітря. Тому ж виникає корозія металу і на межі між сухим та вологим ґрунтом, який на відміну від сухого погано пропускає повітря.

Способи захисту від корозії

Корозія завдає дуже великої шкоди народному господарству. Близько 10% щорічного видобутку металів іде на поповнення втрат від корозії. Але шкода від корозії не обмежується тільки втратою металу внаслідок його окиснення. Достатньо виникнення навіть маленької дірки у паровому котлі, приладі чи хімічному устаткуванні і вся споруда стає непридатною до експлуатації. Крім того, внаслідок корозії втрачаються такі цінні властивості металів, як міцність, пластичність, погіршуються їх електричні, магнітні властивості, змінюються розміри деталей, порушується герметичність апаратів тощо. Тому найважливішим завданням є захист металів від корозії.

В залежності від характеру корозії та умов її перебігу використовують різні способи захисту від корозії. Вибір того чи іншого способу визначається його ефективністю у кожному конкретному випадку, а також економічною доцільністю його використання.

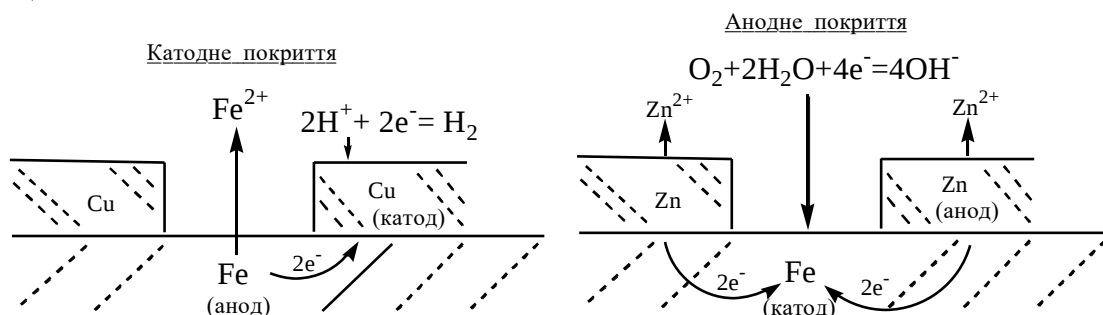
I. Через те, що корозія металічних виробів починається з їх поверхні, велике значення надають **захисним покриттям**, тобто ізоляції поверхні металу від зовнішнього середовища. Розрізняють такі захисні покриття:

а) *хімічні покриття*, які створюють обробкою поверхні металу різними хімічними реагентами, внаслідок чого утворюються поганорозчинні, стійкі до корозії сполуки. За своїм складом захисні покриття поділяють на оксидні, фосфатні, хроматні тощо. Створення на поверхні металу оксидного покриття називається оксидуванням. Найкращим захисним покриттям на поверхні алюмінію та його сплавів є оксидна плівка. Щоб запобігти корозії сталі, застосовують її фосфатування, яке полягає в створенні на поверхні сталевих виробів плівки ферум фосфатів та манган фосфатів.

б) *неметалічні покриття*, до яких належать лаки, фарби, емалі, мастила тощо.

в) *металічні покриття*, тобто шар певного металу на поверхні металічного виробу. Якщо потенціал металу покриття більший за потенціал металу виробу, то таке покриття називається катодним. Прикладом катодного покриття на сталевих виробах (основний метал – залізо) є покриття з міді, нікелю, срібла. Внаслідок ушкодження катодного покриття виникає корозійний ГЕ, в якому метал виробу є анодом і руйнується, а метал покриття – катодом, на якому відбувається відновлення кисню або йонів H^+ чи атомів гідрогену у складі води. Отже, катодне покриття захищає метал виробу від корозії у випадку відсутності пор та ушкоджень покриття.

Потенціал анодного покриття менший за потенціал металу виробу. При ушкодженні анодного покриття метал виробу є катодом корозійного ГЕ і тому не руйнується. Прикладом анодного покриття на сталевих виробах є покриття з цинку, хрому тощо.



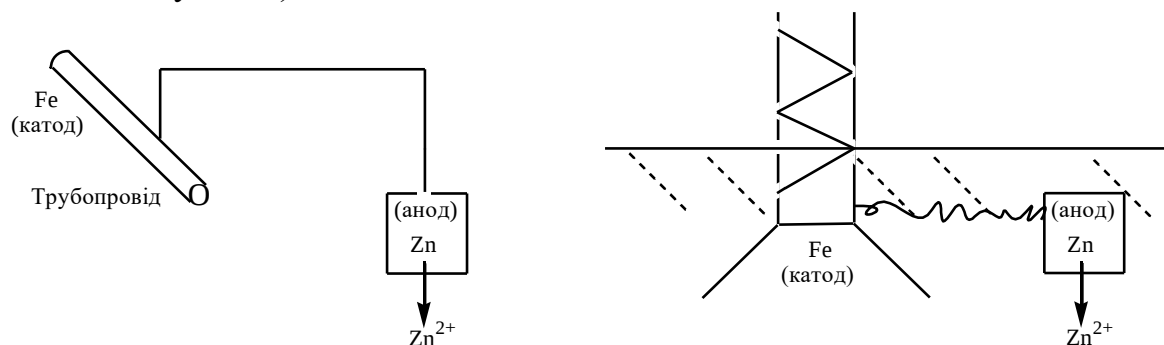
2. Легування металів. Під час легування у склад металів вводять компоненти, які підвищують корозійну стійкість металів. До таких компонентів належать хром, нікель, вольфрам тощо.

3. Зміна складу навколишнього середовища з метою зменшення його агресивності. Наприклад, знекиснення розчинів, яке досягається кип'ятінням розчинів або продуванням через розчини інертних газів, які витісняють з розчинів кисень.

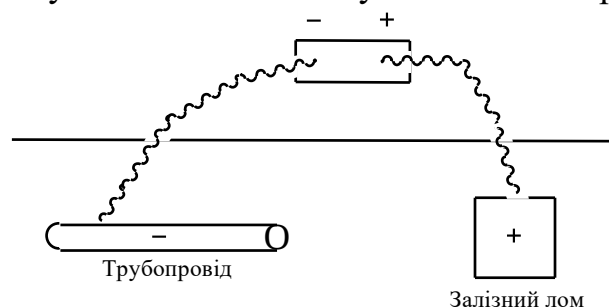
Крім того, з цією метою застосовують інгібітори корозії. Інгібіторами корозії називають речовини, незначні добавки яких до корозійного середовища різко зменшують швидкість корозії металів та сплавів. Дія інгібіторів корозії полягає в тому, що на поверхні металу вони утворюють захисну плівку, яка ізолює метал від навколишнього середовища або так змінює електродний потенціал металу, що його активність зменшується. Як інгібітори корозії використовують деякі неорганічні (хромати, нітрати, фосфати тощо) та органічні (аміни, альдегіди, меркаптани тощо) речовини. Цей спосіб застосовується тільки тоді, коли металічні вироби експлуатуються в обмеженому об'ємі розчинів, наприклад, у парових котлах, у деяких хімічних апаратах, системах охолодження тощо.

4. Електрохімічний захист металів, який поділяють на протекторний та катодний захист.

При протекторному захисті металічну конструкцію сполучають з листами більш активного металу - протектора. Так, якщо до сталевого корпусу судна або до трубопроводу приєднати цинкову пластину, у корозійному ГЕ корпус судна або трубопровід буде виконувати роль катода і тому вони не зазнаватимуть корозійного руйнування. При цьому окиснюється цинкова пластина (протектор), яка виступає у ролі анода, оскільки електродний потенціал цинку менший, ніж потенціал заліза (основного металу сталі).



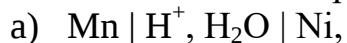
При катодному захисті конструкція або будь-який виріб з металу приєднується до негативного полюса джерела постійного струму. У якості анода використовують куски заліза (рейка, балка, металічний лом) або графітову пластину, які занурюють у розчин або закопують у ґрунт. На поверхні металічного виробу накопичуються електрони, які утримують катіони металу Me^{n+} на поверхні виробу.



Приклад 1. Складіть схеми корозійних ГЕ, що виникають внаслідок конст-рукційного контакту нікелю і марганцю: а) у безкисневому водному розчині з рН 5, б) за наявності кисню у розчині з рН 8. Запишіть рівняння електродних процесів та сумарної реакції.

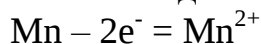
Розв'язання.

Складаємо схеми корозійних ГЕ :



Анодом є марганець, тому що його електродний потенціал ($\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ В}$) менший, ніж електродний потенціал нікелю ($\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$).

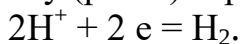
Анодний процес в обох корозійних ГЕ однаковий (12.1):



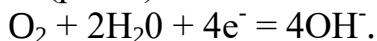
Потенціал анодного процесу, тобто потенціал окиснення атомів мангану, дорівнює електродному потенціалу марганцю.

Рівняння катодного процесу, який відбувається на поверхні нікелю:

а) у безкисневому кислому ($\text{pH} < 7$) середовищі (12.2):



б) у лужному середовищі ($\text{pH} > 7$) за наявності кисню (12.5):



Потенціал відновлення йонів гідрогену H^+ розраховуємо за рівнянням Нернста для водневого електрода (10.8):

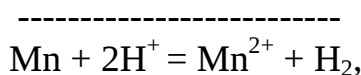
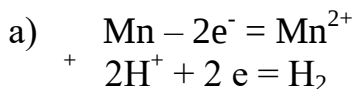
$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Ni}} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 5 = -0,295 \text{ В},$$

а потенціал відновлення кисню – за рівнянням Нернста для кисневого електрода (10.9):

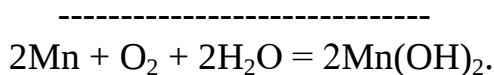
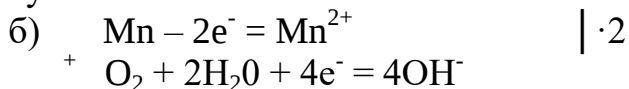
$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Ni}} = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 8 = 0,758 \text{ В}.$$

Оскільки потенціал окиснення атомів мангану ($-1,18 \text{ В}$) менший, ніж потенціал відновлення йонів H^+ ($-0,295 \text{ В}$) і потенціал відновлення кисню ($0,758 \text{ В}$), то в обох випадках корозія відбувається.

Рівняння сумарних реакцій одержуємо, складаючи рівняння анодного та катодного процесів, а у випадку б) попередньо помноживши рівняння анодного процесу на 2:



Продуктом корозії у кислому розчині у відсутності кисню є розчинна у воді сіль мангану.

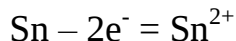


У лужному розчині за наявності кисню продуктом корозії є нерозчинний у воді манган (II) гідроксид, який утворюється внаслідок взаємодії йонів Mn^{2+} з йонами OH^- .

Приклад 2. Визначте, чи відбувається корозія олова у безкисневому водному розчині з рН 4.

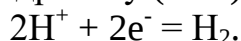
Розв'язання.

Корозія олова – це процес його окиснення на аноді корозійного ГЕ (12.1):



Потенціал окиснення олова дорівнює потенціалу металічного електрода: $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В}$

У кислому розчині ($\text{pH} < 7$) у відсутності кисню на катоді корозійного ГЕ має відбуватись відновлення йонів гідрогену (12.2):



Потенціал цього процесу дорівнює (10.8):

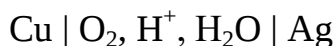
$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{катод}} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,236 \text{ В}.$$

Оскільки за умовою перебігу корозії потенціал окиснення металу повинен бути меншим, ніж потенціал відновлення йонів H^+ , а в наведеному прикладі електродний потенціал олова ($-0,14 \text{ В}$) більший, ніж потенціал водневого електрода ($-0,236 \text{ В}$), то робимо висновок: олово за цих умов не кородує.

Приклад 3. Виріб з міді вкритий сріблом. Який з металів кородує внаслідок ушкодження покриття? Складіть схему корозійного ГЕ, що виникає у водному розчині з рН 1 за наявності в електроліті кисню. Запишіть рівняння електродних процесів. До якого типу належить срібне покриття?

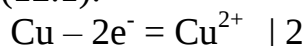
Розв'язання.

Складаємо схему корозійного ГЕ, враховуючи що розчин є кислим ($\text{pH} < 7$, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$):

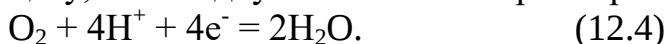


Анодом є мідь, тому що її електродний потенціал ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$) менший, ніж електродний потенціал срібла ($\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ В}$). Отже, срібне покриття є катодним.

Рівняння анодного процесу (12.1):



Рівняння катодного процесу, який відбувається на поверхні срібного покриття:

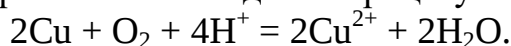


Потенціал катодного процесу дорівнює (10.9):

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Ag}} = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 1 = 1,171 \text{ В}.$$

Оскільки потенціал окиснення міді ($0,34 \text{ В}$) менший, ніж потенціал відновлення кисню ($1,171 \text{ В}$), то корозія відбувається.

Рівняння сумарної реакції одержуємо, складаючи рівняння анодного процесу, помноженого на два, з рівнянням катодного процесу:



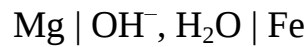
Під час перебігу корозії руйнується метал виробу, тобто мідь. Продуктами корозії є солі купрум.

Приклад 4. Який з металів - магній або мідь - можна використати у якості протектора для захисту сталевій конструкції від корозії? Складіть схему корозійного ГЕ, рівняння електродних процесів та рівняння сумарної реакції, що відбуваються у вологому ґрунті з рН 9 за відсутності кисню.

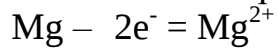
Розв'язання.

Оскільки електродний потенціал магнію ($\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,27 \text{ В}$) менший, ніж електродний потенціал основного металу сталі – заліза ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$), то саме листи з магнію використовують у якості протектора.

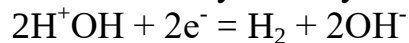
Складаємо схему корозійного ГЕ, враховуючи, що середовище є лужним ($\text{pH} > 7$, $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$):



Магній, як метал з меншим електродним потенціалом, є анодом, тому окиснюється (12.1):

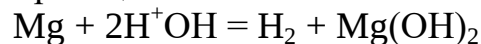


На катоді, тобто на поверхні сталевій конструкції, відбувається процес відновлення атомів водню, що містяться у молекулах води (12.3):



Потенціал окиснення магнію ($\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,27 \text{ В}$) менший за потенціал відновлення атомів водню ($\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Fe}} = -0,059 \cdot 9 = -0,531 \text{ В}$). Тому кородують, тобто руйнуються, листи з магнію, а поверхня сталевій конструкції залишається неущокованою.

Рівняння сумарної реакції:

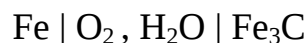


Продуктами корозії є нерозчинний у воді магній гідроксид, який з часом, втрачаючи воду, перетворюється на оксид.

Приклад 5. Складіть схему корозійного ГЕ, який виникає у вологому повітрі під час корозії сталі (атмосферна корозія). Запишіть рівняння електродних та вторинних реакцій.

Розв'язання.

Під час корозії сталі основний метал, тобто залізо, виступає у ролі анода, а включення ферум карбіду Fe_3C є катодними ділянками корозійних ГЕ, схема яких наведена нижче :



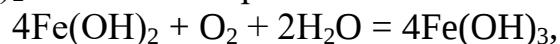
Рівняння анодного процесу: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad \mid \cdot 2$

Рівняння катодного процесу: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

Рівняння сумарної реакції: $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$

Рівняння вторинних реакцій:

а) окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ киснем повітря:



б) утворення іржі: $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH}.$