

Корозия на металите.

Химична и електрохимична корозия.

Корозия с кислородна и с водородна деполяризация

I. Същност :

Корозията е окислително-редукционен процес на разрушаване (или загуба на функционални свойства) на металните материали в резултат на взаимодействието им със заобикалящата ги среда. (С това определение корозионното разрушаване трябва да се разграничи от механичното разрушаване и ерозията.) Корозията е *спонтанен процес*, който може да бъде забавен, контролиран с различни методи, но никога спряна напълно. При наличието на нужните основни познания за този процес, по-сериозните безвъзвратни корозионни загуби на метал могат да бъдат избегнати.

По своята същност явлението корозия е хетерогенна* химична или електрохимична реакция, протичаща на фазовата граница метал / заобикаляща го течна или газова среда, в резултат на която металът преминава в окислено (йонно) състояние : $M - ne \rightarrow M^{n+}$.

Причината за корозията на металите е тяхната активност или по-точно казано – тяхната термодинамична неустойчивост в различни среди при определени външни условия.

Способността на металите да се съпротивляват на разрушителното действие на определена корозионна среда се нарича **корозионна устойчивост**. Това понятие има относителен характер, т.к. един и същи метал е корозионно устойчив при едни условия, а при други – неустойчив.

Корозионната устойчивост на металите за разлика от техните механични характеристики и много физични свойства зависи не само от природата, състава и структурата на метала, а също и от състава, концентрация, температура, налягане, скорост на движение и други параметри на корозионната среда.

II. Класификация на корозионните процеси :

1. Според механизма на протичане на окислително-редукционната корозионна реакция се различават два типа корозия :

- а) химична корозия – взаимодействието на метала с корозионната среда се извършва по химичен механизъм (окислението и редукцията се извършва в един акт).
- б) електрохимична корозия – взаимодействието на метала със заобикалящата го среда се извършва по електрохимичен механизъм (окислително-редукционната реакция се разделя на две полуреакции). Върху металната повърхност протичат паралелно два процеса – анодно разтваряне (загуба на метал) и катодна редукция (деполяризация) на окислително действащия компонент на корозионната среда.

2. Според условията на протичане :

- газова корозия – в газови среди при отсъствие на влага на повърхността, обикновено при високи температури ;
- корозия в неелектролити – в течни непроводящи органични среди (напр. Нефтопродукти) ;
- атмосферна – корозия в атмосферата, която е най-разпространения вид за електрониката ;
- почвена – корозия на подземни тръбопроводи, комуникации и др. ;
- корозия в електролити – в течна проводяща среда – морска, киселинна, алкална, солева . . . ;
- електрокорозия – в електролитни среди, предизвикана от външно приложен ток. Напр. корозия на подземни съоръжения от блуждаещи токове.
- биокорозия – най-често в почвата или водни среди с участие на продукти, отделени от микроорганизми.

3. Според характера на корозионните разрушения :

- а) обща корозия (около 30% от пораженията);

Обхваща по-голяма част от повърхността и често има предвидима скорост. Може да бъде:

- равномерна

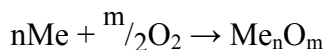
* Реакция, която протича на граничната повърхност между на две фази, напр. течна и твърда.

- неравномерна корозия (обикновено за метали немного устойчиви в конкретната среда) ;
- б) локална (70% от пораженията):
- на петна – плитки с голяма площ поражения (месинг в морска вода);
 - язвена – дълбоки с голяма площ поражения (въглеродна стомана в почва);
 - точкова (питингова) – малка площ дълбоки (за много устойчиви в конкретната среда сплавни- неръждаеми стомани в морска вода);
 - корозия в цепнатини (кревис корозия) – в тесни пукнатини изпълнени с електролитни течности (резбови и фланцови съединения на метални конструкции във вода) ;
 - интеркристалитна – кор. атака е локализирана по границите между зърната (неръждаема стомана нагрята до 400-800°C и бавно охладена в някои електролити) ;
 - корозионно напукване – образуване на пукнатини при едновременно действие на корозионна среда и напрежение на опън. Корозията се разпространява по границите на зърната или през самите зърна (неръждаеми стомани в морска вода) ;
 - подповърхностна – започва от повърхността, но се разраства под нея (нееднородна листовата стомана) ;
 - контактна (гальванична) корозия – електрохимична корозия при контакт на различни метали (с различен потенциал);
 - избирателна – разтваря се преимуществено дадена фаза в хетерогенна сплав или един от компонентите на сплавта (обезцинковане на месинг във вода) ;
 - корозия под напрежение – корозионна среда + механични напрежения ;
 - корозионна ерозия – корозионна среда + триещото и въздействие (помпи, тръбопроводи пренасящи течности с висока скорост) ;
 - корозионна кавитация – при съчетаване на корозионна среда и ударно въздействие (напр. лопатките на гребните винтове на корабите) ;

III. Химична корозия.

1. Обща характеристика на химичната корозия :

Химичната корозия е самопроизволно разрушаване на металите в резултат на физико-химичното им взаимодействие със заобикалящата ги среда, при което окисляването на метала и редукцията на окислителния компонент на корозионната среда се извършват в един акт.



По този механизъм могат да протекат :

- **газовата корозия** – при висока температура на суха газова среда : въздух, кислород, амоняк, въглероден диоксид, сероводород, серен диоксид, хлор, продукти на горенето и др.

- Обезвъглеродяване на стомана : $2\text{Fe}_3\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Fe} + 2\text{CO}$ - отразява се на механичните качества на повърхността ;
- При изгаряне на горива : $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}$
- Взаимодействие с водна пара : $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2$
- Тук се отнасят процесите при термична обработка на металната повърхност;
- Газови среди на серни съединения – при метални съоръжения, в които изгарят горива.

Най-чувствителни към газообразни серни съединения са Ni и сплавите му и дори някои благородни метали като Ag : $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

- **корозията в течни неелектролитни среди** (нефт, бензин, масла, въглеводороди, различни органични разтворители, течен бром и др).

2. Характерни особености на химичната корозия :

Химичната корозия е хетерогенна химична реакция, която се извършва на повърхността на метала и продуктите на корозия обикновено остават на повърхността и по-нататъшното развитие на корозионния процес се определя от структурата, химичните и механични свойства на полученият слой. В повечето случаи този слой затруднява достъпа на окислителя до металната повърхност, което води до забавяне на процеса на корозия с времето (т.е. с увеличаване на дебелината на слоя от продукти на корозията).

IV. Електрохимична корозия

1. Същност на електрохимичната корозия :

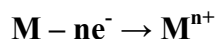
Електрохимичната корозия е самопроизволно разрушаване на металите в резултат на физикохимичното им взаимодействие със заобикалящата ги електролитна среда, при което окисляването (йонизацията) на метала и редукцията на окислителния компонент на корозионната среда не протича в един акт, а техните скорости зависят от потенциала на метала.

Този тип корозионни процеси се срещат най-често в практиката. Електрохимичната корозия е причина за разрушаването на металите при атмосферни условия, в почвата и в различни течни електролитни среди – обикновена и морска вода, разтвори на соли, киселини и основи, стопени соли и основи.

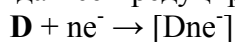
2. Особенности на електрохимичната корозия :

а) взаимодействието на метала с електролитната среда се разделя на два едновременно протичащи, независими електродни процеса :

- *аноден* (окисление) – винаги е преход на метални йони в разтвора, при което на метала остават еквивалентен брой електрони



- *катоден* (редукция) – асимилиране на излишните електрони от йони или молекули в разтвора, които са в състояние да се редуцират на металната повърхност, т.н. **деполяризатори (D)**



Деполяризатори могат да бъдат : - йони : H⁺, Fe³⁺, Ag⁺, S₂O₈²⁻, NO₃⁻ . . .

- неутрални молекули : O₂, H₂O₂, Cl₂, I₂ . . .

- оксидни или хидроксилни слоеве : Fe₃O₄, Fe(OH)₃, CuO, Cu(OH)₂ . . .

- органични съединения .

Очевидно при електрохимичната корозия в процеса на обмен между метала и разтвора участват не само йоните на метала, но и йоните или молекулите на деполяризатора. Ето защо потенциалите, които възникват на металите при тяхната електрохимична корозия по своята природа са неравновесни и се наричат корозионни потенциали.

б) зависимост на скоростите на катодния и аноден процес, а следователно и на скоростта на корозия, от потенциала на метала. Така изместването на потенциала в положителна посока (при прилагането на външен ток) обикновено облекчава анодния процес и затруднява катодния. Тази особеност е важна за практиката – дава възможност за контрол на корозията.

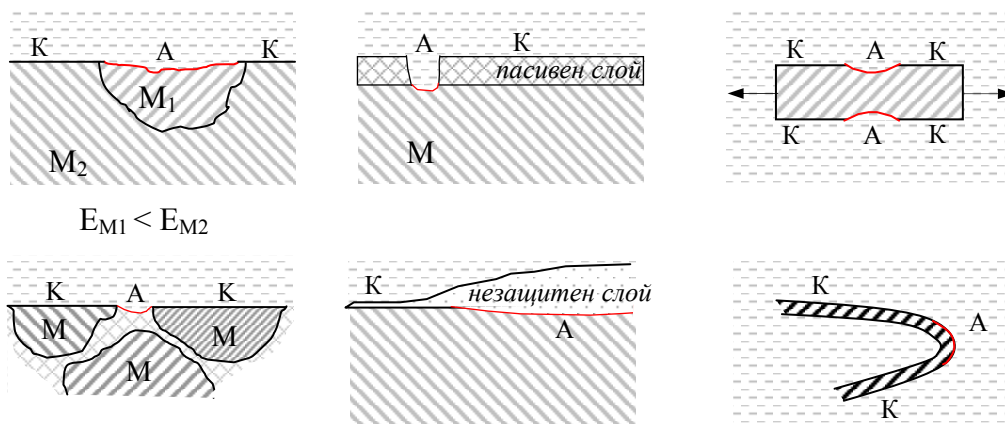
в) наличието на електронна проводимост в метала и на йонна проводимост в разтвора дават възможност катодния и анодния процес да протичат на различни участъци от повърхността съответно на катодни и анодни участъци. Това условие не е задължително за извършване на корозията, тъй като в редица случаи двата електродни процеса могат да протичат на една и съща повърхност, редувайки се по време. Пространственото разграничаване на анодния и катоден процес обаче дава възможност да се локализируют на енергетично най-изгодните за протичането им места. При това териториално разделение на електродните процеси материалният ефект на корозията се проявява преимуществено на анодните участъци от повърхността.

3. Механизъм на електрохимичната корозия :

На повърхността на реалните метали и сплави обикновено съществуват значителен брой, различаващи се по химични и физични свойства участъци, на които се локализируют съответно анодния и катодния процес. По този начин електрохимичната корозия напомня работата на галваничен елемент, при който отрицателният електрод (анодът) се разтваря, а на положителния електрод (катода) се извършва редукция на някакво вещество. Ето защо

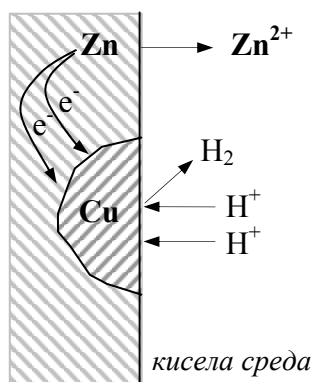
електрохимичната корозия може да се разглежда като резултат от работата на **корозионни галванични елементи**. (За затваряне на веригата и за протичане на ток от анода към катода (катодна област) е необходимо покриване на металната система с електролит.)

Някои видове корозионни галванични елементи :

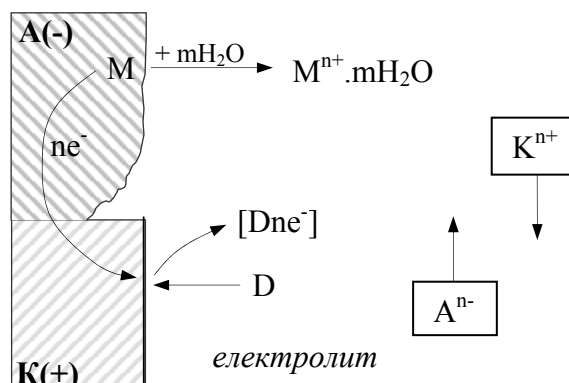


Според размера на анодните и катодните участъци корозионните галванични елементи могат да бъдат микро- (напр. повърхност на метални сплави) и макро- (напр. контакт между компоненти от различни метали.)

Микро галваничен елемент :
(корозия на технически цинк в кисела среда)



Макро галваничен елемент



Основните стадии на работа на корозионния галваничен елемент са :

- (1) аноден процес – образуване на хидратирани метални йони в разтвора и некомпенсирани електрони на анодните участъци.
- (2) Протичане на електричен ток в металната система – движение на електрони от анодните към катодните участъци, а в електролита – движение на йони.
- (3) Катоден процес – асимилация на електрони от някакъв деполяризатор на катодните участъци.

Възможно е да протекат и **вторични процеси** – взаимодействие на продуктите от анодната и катодната реакция помежду си или с компонент на електролита, в резултат на което се получават вторични продукти на корозията. Те могат да са малко разтворими съединения (хидроксида и оксиди), които се задържат на металната повърхност и в следствие да претърпят допълнителни промени. Образованите покривки от малко разтворими вторични корозионни продукти върху металната повърхност притежават в една или друга степен защитни свойства и могат да променят чувствително корозионната устойчивост на металите. Плътните слоеве (най-често оксидни), образуват преграда между метала и околната среда и по този начин го защитават. Те се наричат **пасивни слоеве**. Повишената корозионна устойчивост на някои метали при определени условия : Al и Zn във вода и неутрални водни разтвори, Pb в сярна киселина, Fe (стомана) в концентрирана сярна и флуороводородна киселина и др. се обясняват с наличието на защитни пасивни слоеве от малко разтворими вторични продукти.

4. Корозия с водородна и кислородна деполяризация :

В практиката основните деполяризатори, асимилиращи електроните на катодните участъци са водородните йони и/или кислородните молекули. Останалите по-горе споменати деполяризатори се срещат рядко в природата и са характерни по-често в индустриални среди.

а) корозия с водородна деполяризация – най-често в кисели среди.

Водородната деполяризираща реакция на катода е : **(К) $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$**

Особености :

- слаба зависимост на скоростта на корозия от разбъркването (особено в кисели среди);
- силна зависимост от pH на средата, т.к. E_p на H^+/H_2 зависи от pH ;
- силна зависимост от природата на кородиращия метал особено на катодните участъци
- нарастване на скоростта с времето, поради разкриване на допълнителни катодни участъци на повърхността в резултат на разтварянето на основния метал ;
- възможност за поява на водородна крехкост при дифузия на H-атоми в обема на метала.

б) корозия с кислородна деполяризация :

Кислородът се разтваря от въздуха във водата и макар в относително ниска концентрация, най-често именно той участва като основен деполяризиращ агент при корозията на металите във водни среди, атмосфера, почва и др.

Кислородната деполяризираща реакция на катода е : **(К) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$**

Когато корозията се извършва под значителен слой електролит, кислородна деполяризация е съпроводена обикновено със забавяне поради затруднената доставка на кислород към катодните участъци. Ограничените възможности за приток на кислород към кородиращия метал се дължи преди всичко на малката му разтворимост във вода и водни разтвори, ниската скорост на дифузия през електролита, както и от допълнителните затруднения на доставката на кислород през слоя от вторични продукти на повърхността на метала.

Особености : - силната зависимост на скоростта на корозионния процес от разбъркването ;
 - зависимост на скоростта на корозия от размерите на катодните участъци ;
 - незначително влияние на природата на катодните и анодните участъци ;
 - възможност за възникване на корозионен елемент от неравномерна аерация.

При неравномерна аерация е възможно локализиране на анодните и катодните процеси върху различни повърхности до развитие на опасна локална корозия.

Примири за корозия на желязо:

- в **кисели среди** ($\text{pH} < 7$) и чиста вода (дестилирана, без разтворен кислород) :

анодна реакция : $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

катодна реакция : $\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

при събирането на реакциите се получава :

обща корозионна реакция : $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

- в **неутрални водни разтвори** (напр. природни води) и в **алкални среди** ($\text{pH} \geq 7$) (съдържащи разтворен кислород) анодната реакция е същата :

анодна реакция : $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

катодна реакция : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

обща реакция : $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^-$ ($2\text{Fe}(\text{OH})_2$)

Анодният процес е винаги окисляването на метала (загуба на метал)!!!