

Московский Государственный Технический Университет
им. Н.Э. Баумана
Калужский филиал



Кафедра химии

Гордеев А.С., Логинова А.Ю.

Коррозия металлов.

Методические указания к семинарскому занятию по курсу
«Общая химия» для студентов I курса всех специальностей.



Калуга, 2004

УДК 541.1

Данные методические указания издаются в соответствии с учебным планом специальностей 151001, 151002, 151003, 150202, 150802, 140503.

Указания рассмотрены и одобрены:

Кафедрой «Химии» (ФН6-КФ) «__» __ 2004 протокол № __

Зав. кафедрой Федосеев И.В.

Методической комиссией КФ МГТУ «__» __ 2004 протокол № __

председатель метод. комиссии Максимов А.В.

Рецензент

к.х.н., доцент кафедры «Химии» КГПУ
им. К.Э. Циолковского

Савиткин Н.И.

Авторы



Гордеев Алексей Сергеевич

к.х.н., доцент Логинова Алла Юрьевна

Содержатся основные теоретические сведения по термодинамике и кинетике коррозионных процессов, рассмотрены различные типы механизмов коррозии металлов, приведены примеры расчетных задач на вычисление количественных характеристик коррозионного процесса.

Для студентов I курса всех специальностей.

© КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004 г.

© Гордеев А.С., Логинова А.Ю., 2004 г.

Основные понятия.

Металлы и сплавы – основа современной техники. Это материалы, которые сочетают в себе большое количество ценных технологических свойств: прочность, гибкость, электро- и теплопроводимость, легкость обработки. Однако изготовление и эксплуатацию металлических конструкций значительно осложняет процесс коррозии. Он обусловлен термодинамической неустойчивостью состояния окисления 0 у металлов и протекает самопроизвольно:



Коррозия (от позднелат. *corrosio* – разъедание) – физико-химическое взаимодействие металлического материала и компонентов среды, приводящее к ухудшению эксплуатационных свойств материала, среды или технической системы, частями которой они являются.

В основе коррозии металлов лежит химическая реакция между материалом и средой или между их компонентами, протекающая на границе раздела фаз. Чаще всего это окисление металла. Стехиометрия процесса коррозии проста. Но на самом деле это один из сложнейших гетерогенных процессов, характеризующийся многостадийностью и сложностью образующихся продуктов.

Существуют несколько способов классификации процессов коррозии. По механизму взаимодействия металла со средой выделяют: а) химическую, б) электрохимическую, в) биохимическую.

- Химическая коррозия протекает в атмосфере агрессивных газов, не содержащих влаги, а также в присутствии неэлектролитов и заключается в возникновении химической реакции между металлом и коррозионной средой. Чаще всего этот процесс идет при повышенных температурах (отжиг, сварка, закалка, металлургические процессы).
- Электрохимическая коррозия возникает при контакте металла с раствором электролита. Этот вид коррозии встречается наиболее часто в водоемах, в почве, в атмосфере влажного воздуха и др. При атмосферной коррозии на поверхности металла конденсируется вода, в которой растворяются содержащиеся в воздухе газы (O_2 , CO_2 , SO_2 и др.), образуя электропроводящие растворы. Особенно интенсивны процессы коррозии в морской воде, что обусловлено наличием в ней растворимых солей (электролитов), которые увеличивают электрическую проводимость среды, ускоряя процесс коррозии.
- Биохимическая коррозия металлов вызвана жизнедеятельностью различных организмов и обычно сочетается с другими видами коррозии.

По виду коррозионной среды выделяют: а) газовую; б) атмосферную; в) почвенную; г) подземную; д) в растворах электролитах; е) в неэлектролитах и др.

Коррозия классифицируется по характеру изменения металла или его физико-химических свойств. Этот подход к классификации отражает схема 1.

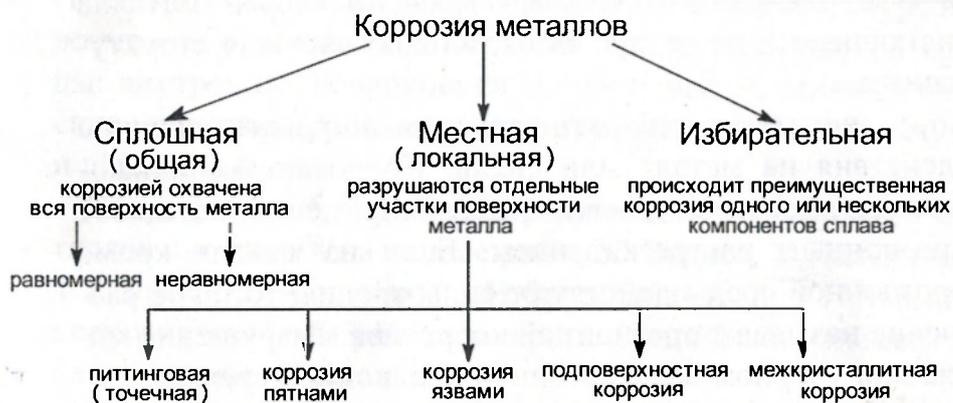


Схема 1. Виды коррозии по характеру изменения поверхности металла.

Если коррозией охвачена вся поверхность металла, то ее называют общей, или сплошной коррозией. Сплошная коррозия бывает двух видов: равномерная и неравномерная, в зависимости от глубины разрушения.

При местной, локальной, коррозии разрушаются отдельные участки поверхности металла. Выделяют пять основных типов местной коррозии. При коррозии пятнами происходит разрушение отдельных участков поверхности металла на сравнительно небольшую глубину. Коррозия язвами отличается большей глубиной проникновения в слой металла. Точечная коррозия проявляется в образовании точечных очагов разрушения металла. Она обусловлена различием скорости разрушения металла на разных участках поверхности. Подповерхностная коррозия возникает в тех случаях, когда происходит разрушение защитных покрытий на некоторых участках поверхности. Металл разрушается преимущественно под поверхностью, и продукты коррозии оказываются сосредоточенными внутри металла. Межкристаллитная коррозия характерна для сплавов. Она распространяется по границам зерен

~~вов. Она распространяется по границам зерен металла (кристаллитам), не разрушая их, однако нарушая структуру сплава.~~

Коррозию могут ускорять или провоцировать внешние воздействия на металл или сплав. Коррозию, возникающую в зоне действия механических напряжений, называют коррозионным растрескиванием. Если на металл кроме коррозионной среды действуют силы трения, то такое разрушение называют эрозионной коррозией. Разрушение металла при ударном воздействии коррозионной среды называют кавитационной коррозией (коррозия лопастей гребных винтов).

Наибольшее распространение имеют химическая и электрохимическая коррозия.

Механизмы коррозии.

Механизмы коррозии определяются, прежде всего, типом агрессивной среды. Так, в сухих окислительных газах при повышенных температурах на поверхности большинства конструкционных металлов образуется слой твердых продуктов коррозии. Иной механизм имеет коррозия в электропроводящих средах.

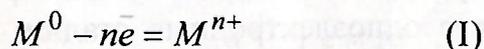
Выделяют два основных механизма коррозии: химический и электрохимический. В условиях природной среды наиболее распространенной является коррозия, протекающая по электрохимическому механизму. Это объясняется тем, что в реальных условиях металлы чаще всего контактируют с электропроводящей средой: солевые растворы (морская коррозия), растворы газов в воде (атмосферная коррозия, паровые установки), растворы кислот и щелочей

(технологические процессы) и т.п. Химическая коррозия возможна в условиях отсутствия электропроводящей среды: внутренние поверхности трубопроводов, технологические установки, работающие при повышенной температуре и давлении и т.п.

Современная теория электрохимической коррозии металлов сложилась на основе работ Ю.Эванса, У.Пальмаэра, Т.Хоара, Г.В.Акимова, А.Н.Фрумкина и др. Причиной коррозии является работа микрогальванических элементов на поверхности металла.

Эти элементы возникают вследствие неоднородности поверхности металлов (наряду с участками основного металла, имеются включения примесей других металлов и различных химических соединений; по поверхности неравномерно распределены защитные пленки; различны физические свойства отдельных металлических кристаллов).

Рассмотрим работу локального микрогальванического элемента на поверхности металла (рис.1). На участке поверхности металла, обладающим более отрицательным значением потенциала (анод), идет реакция растворения металла, коррозия:



На участке поверхности с более положительным потенциалом (катод) происходит реакция восстановления окислителя, содержащегося в электролите:

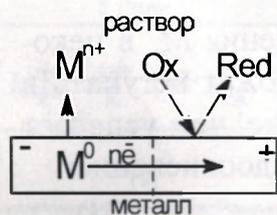
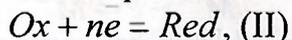


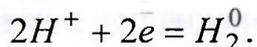
Рисунок 1.

где Ox – окисленная форма; Red – восстановленная форма.

Вид катодного процесса зависит от вида среды (от вида окислителя). В природных условиях наиболее частыми

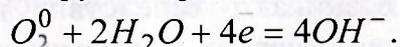
катодными процессами являются:

а) в кислой среде ($pH < 7$) при ограниченном доступе кислорода к металлу катодный процесс идет по схеме:



Коррозионные процессы, сопровождающиеся восстановлением водорода, называются коррозией с водородной деполяризацией.

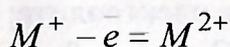
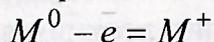
б) при большой скорости поступления кислорода в нейтральной ($pH = 7$) или щелочной ($pH > 7$) средах преимущественным является другой процесс:



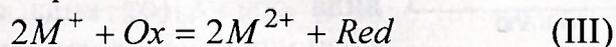
В слабокислой среде при условии хорошего доступа кислорода процесс также идет с поглощением кислорода. В этом случае схема катодного процесса имеет следующий вид: $O_2^0 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$

Коррозионные процессы, сопровождающиеся восстановлением кислорода, называются коррозией с кислородной деполяризацией.

Основной электрохимический механизм коррозии может иметь варианты. Анодная реакция при $n \geq 2$ может протекать через одноэлектронные стадии. Так при $n = 2$ могут иметь место следующие процессы:



Катион в промежуточной степени окисления M^+ в некоторых случаях настолько устойчив, что может вступать в химическую реакцию с окислителем прежде, чем успеет произойти его электрохимическое анодное доокисление:



В этом случае говорят об электрохимическо-химическом механизме коррозии. Схема этого процесса представлена на рисунке 2.

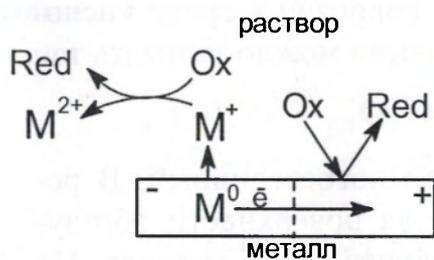


Рисунок 2.

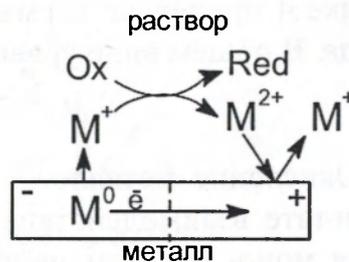
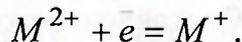


Рисунок 3.

Еще одной разновидностью электрохимического механизма коррозии является так называемый каталитический механизм (рис.3). Он очень напоминает предыдущий механизм коррозии и отличается от него тем, что протекающая очень быстро реакция (III) препятствует поступлению окислителя к поверхности металла. В результате в катодном процессе восстанавливаются катионы металла (при $n=2 - M^{2+}$):



Ионы M^+ в этом случае играют роль катализатора процесса коррозии.

В случае неэлектропроводящих сред (сухие газы, неэлектролиты) разрушение металлов происходит по химическому механизму. В соответствии с этим механизмом передача

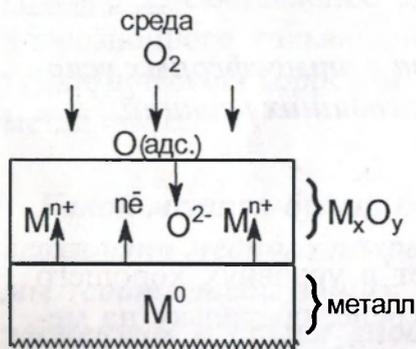
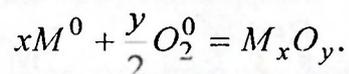


Рисунок 4.

всех n электронов от металла к окислителю происходит непосредственно в одном элементарном акте. Наиболее важным коррозионным процессом, протекающим по химическому механизму, является газовая коррозия. На рисунке 4 приведена схема газовой коррозии в среде кислорода. В общем виде уравнение реакции можно записать так:



Окисление металлов – процесс многостадийный. В результате взаимодействия вначале на поверхности образуется моно-, а затем полимолекулярный слой оксидов. По мере утолщения пленки процессы встречной диффузии реагентов затрудняются. Образующаяся оксидная пленка будет тормозить дальнейшее развитие коррозионного процесса. Однако это будет происходить только в том случае, если пленка будет обладать защитными свойствами (см. ниже).

Примеры решения задач.

Пример 1. Составление схемы коррозионного процесса.

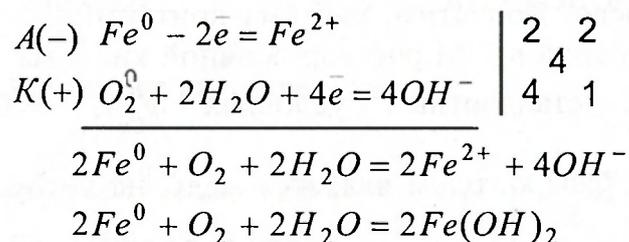
Как протекает коррозия железа в атмосферных условиях? Составьте уравнения происходящих реакций.

Решение:

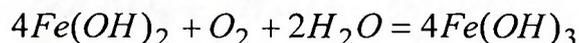
Атмосферная коррозия протекает в условиях хорошего доступа кислорода и во влажной среде, поскольку на металле всегда присутствует пленка воды, которая конденса-

руется из атмосферы. Таким образом, коррозия протекает по электрохимическому механизму с кислородной деполяризацией.

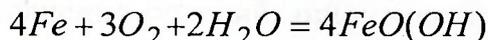
Анодный и катодный процесс можно представить схемами:



В условиях окислительной атмосферы $Fe(OH)_2$ окисляется:



Со временем $Fe(OH)_3$ теряет воду с образованием вещества состава $FeO(OH)$. Исходя из этого, суммарное уравнение коррозии железа можно записать так:



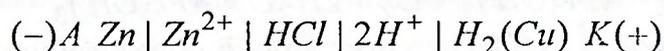
Пример 2. Составление схемы коррозионного процесса и коррозионного гальванического элемента в случае электрохимической коррозии при контакте двух разнородных металлов.

Какой металл будет разрушаться при нарушении поверхности медного покрытия на цинке. Напишите схемы соответствующих коррозионных гальванических элементов и схемы анодных и катодных реакций а) в

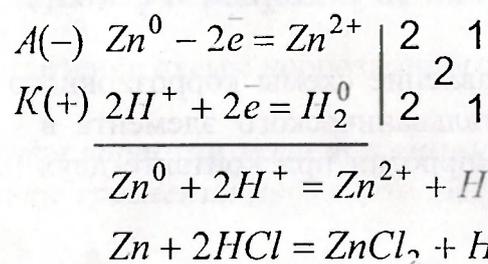
условиях водородной деполяризации; б) в условиях кислородной деполяризации.

Решение:

а) Водородная деполяризация наблюдается при коррозии в кислой среде. Допустим, система контактирующих металлов погружена в 1 М раствор соляной кислоты. В этом случае при стандартных условиях $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34В$, $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76В$, катодом является медь, на которой происходит восстановление водорода; анодом является цинк, он окисляется, и ионы Zn^{2+} переходят в раствор. Схему возникающего гальванического элемента можно изобразить так:

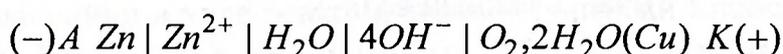


Схемы процессов на аноде и катоде:

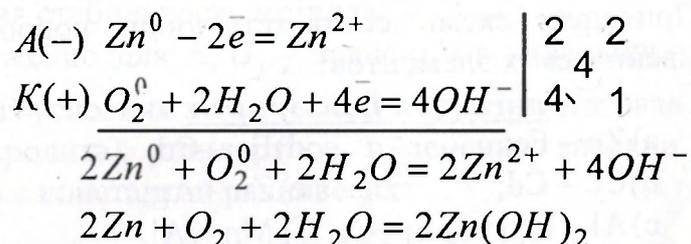


б) Кислородная деполяризация наблюдается в нейтральной щелочной и слабокислой среде при условии хорошего доступа кислорода. Рассмотрим процесс в нейтральной среде. В этом случае при стандартных условиях анодом

является цинк, а катодом медь. На аноде происходит окисление цинка, а на катоде восстановление кислорода. Схему возникающего гальванического элемента можно изобразить так:



Схемы процессов на аноде и катоде:



Задачи для самостоятельного решения.

1. Составьте уравнения реакций, происходящих при атмосферной коррозии свинца по химическому и электрохимическому механизмам. Укажите окислитель и восстановитель в этих реакциях.
2. Составьте уравнения реакций, которые протекают при коррозии цинка в атмосфере влажного воздуха, содержащего в качестве примеси SO_2 .
3. Укажите, какой тип коррозионных процессов: химический или электрохимический, возможны при контакте указанных фаз:

- a) Zn – сухой воздух;
- b) Zn – раствор соляной кислоты;
- c) Ag – сухой сероводород;
- d) Na – сухой воздух;
- e) Na – влажный воздух.

4. Склепаны два металла. Укажите, какой из металлов будет подвергаться коррозии. Изобразите схемы электродных процессов протекающих в кислой и нейтральной среде. Приведите схемы соответствующих коррозионных гальванических элементов:

- | | |
|-------------|-------------|
| a) Zn – Fe; | d) Fe – Cd; |
| b) Cu – Cd; | e) Zn – Ag; |
| c) Al – Fe; | f) Mn – Al. |

5. Для защиты от коррозии железо покрыли а) Zn; б) Sn; в) Ni. Составьте уравнения катодных и анодных процессов, которые будут происходить в условиях влажной атмосферы в нейтральной среде при нарушении целостности защитного слоя.

Термодинамика коррозионных процессов.

Важнейшими средствами описания химического процесса являются химическая термодинамика и кинетика. Термодинамика указывает на принципиальную возможность протекания процесса, однако ничего не говорит о его скорости и механизме. Кинетика, напротив, позволяет описать механизм, оценить скорость и указать влияние различных

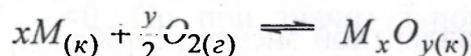
факторов на скорость реакции. Таким образом, термодинамический и кинетический подходы взаимно дополняют друг друга.

Причиной коррозии металлов и сплавов является их термодинамическая неустойчивость, которая определяется уменьшением в ходе реакции значения энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G_{p,T} < 0$), при заданных условиях. Чем отрицательнее значение $\Delta_r G_{p,T}$, тем больше возможность коррозионного процесса, и, следовательно, меньше термодинамическая стабильность металла.

Выражение для $\Delta_r G_{p,T}$ зависит от вида коррозионной среды. В условиях химической коррозии (газовая, в среде неэлектролита) стандартное изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия:

$$\Delta_r G_{p,T}^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (1)$$

Термодинамический фактор химической коррозии рассмотрим на примере газовой коррозии в атмосфере кислорода. В общем виде схему процесса можно записать так:



Поскольку процесс коррозии является гетерогенным и рассматривается как равновесный, на значение константы равновесия будет оказывать влияние только давление (концентрация) газообразных компонентов системы. Исходя из этого, имеем следующий вид выражения закона действующих масс для данной реакции (при использовании атмосферы как единицы давления):

$$K_p^\circ = \frac{1}{p^{y/2}(O_2)} \quad (2)$$

где $p^{y/2}(O_2)$ - относительное равновесное парциальное давление кислорода.

Выражение для $\Delta_r G_{p,T}$ при нестандартных условиях имеет вид:

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_{p,T}^\circ + RT \ln K \quad (3)$$

где $\Delta_r G_{p,T}$ - изменение изобарно-изотермического потенциала (Дж/моль) при любых температурах и парциальных давлениях (концентрациях) компонентов реагирующей системы; $\Delta_r G_{p,T}^\circ$ - изменение изобарно-изотермического потенциала (Дж/моль) при стандартных условиях ($c=1$ моль/л; $p=1$ атм; $T=298$ К).

Таким образом, для рассматриваемой реакции имеем:

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_{p,T}^\circ + RT \ln \frac{1}{p^{y/2}(O_2)}, \quad (4)$$

где $p^{y/2}(O_2)$ - относительное неравновесное давление кислорода.

Изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_{p,T}^\circ$ для этого процесса равно стандартной энергии Гиббса образования оксида из простых веществ $\Delta_f G_{298}^\circ(M_x O_y)$, т.к. по определению $\Delta_f G_{298}^\circ$ простых веществ (М и O_2) равна нулю.

$\Delta_f G_{298}^\circ(M_x O_y)$ приведены в справочных таблицах (см. Приложение 3) и для большинства оксидов меньше нуля, что говорит об их термодинамической устойчивости, т.е. о возможности химической коррозии большинства металлов в атмосфере кислорода при стандартных условиях.

Эти уравнения позволяют оценить возможность протекания процесса окисления. Если значение неравновесного давления кислорода в данных условиях превышает значение равновесного – $p_n(O_2) > p(O_2)$, то процесс окисления возможен, т.к. при этом $\Delta_r G_{p,T} < 0$. Если $p_n(O_2) < p(O_2)$, то окисление невозможно, т.к. при этом $\Delta_r G_{p,T} > 0$.

Таким образом, принципиальная возможность коррозии меди в атмосфере кислорода понижается с уменьшением парциального давления последнего. Чтобы коррозия не происходила, т.е. чтобы $\Delta_r G_{p,T}$ было больше нуля, требуются очень низкие парциальные давления кислорода. Для снижения возможности протекания коррозии необходимо использовать обескислороженную атмосферу. Пример расчета парциального давления кислорода, ниже которого невозможна газовая коррозия меди, приведен ниже (Пример 3).

При увеличении температуры термодинамическая возможность газовой коррозии в атмосфере кислорода снижается, т.к. $\Delta_r H_{p,T} < 0$. Но при значительном увеличении температуры, вследствие термической диссоциации оксида, наблюдается увеличение парциального давления кислорода, что приводит к некоторому увеличению возможности протекания коррозии.

Для **электрохимической коррозии** (в электропроводящей среде: электролит, любой влажный газ) $\Delta_r G_{298}^\circ$ связана со стандартной ЭДС (E°) гальванического элемента.

В общем виде процесс электрохимической коррозии можно описать схемой:



Т.к. процесс является окислительно-восстановительным, то он сопровождается переносом электронов. На это затрачивается работа (W), которая равна произведению количества электричества (nF) на величину ЭДС (E):

$$W = nFE \quad (5)$$

где n – число электронов, протекающих через цепь; F – постоянная Фарадея ($F=96493$ Кл).

Если элемент работает обратимо при постоянном давлении и температуре, то произведенная им работа равна уменьшению энергии Гиббса:

$$-\Delta G = W \quad (6)$$

Комбинируя (5) и (6) получаем:

$$\Delta G = -nFE \quad (7)$$

или для стандартных условий:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (8)$$

Из последнего уравнения следует, что E , подобно $\Delta_r G_{p,T}$, может служить критерием равновесия и возможности самопроизвольного протекания электрохимической реакции в определенном направлении. При этом условию $\Delta_r G_{p,T} < 0$ соответствует условие $E > 0$, т.е. термодинамическим условием протекания электрохимического процесса в водном растворе является положительное значение ЭДС реакции. При равенстве ЭДС нулю ($E=0$) наступает состояние равновесия, при котором потенциалы полуреакций окисления и восстановления равны.

Значение ЭДС электрохимической системы рассчитывают по разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_k - \varphi_a \quad (9)$$

Очевидно, что $E > 0$ в том случае, если $\varphi_k > \varphi_a$. Значение электродного потенциала зависит от активности¹ ионов в растворе. Если концентрация ионов не стандартная ($c \neq 1 \text{ моль/л}$), потенциалы катода и анода могут быть найдены по уравнению Нернста.

а) для катода (схема II):

$$\varphi_k = \varphi_k^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^x}{a_{Red}^y} \quad (10)$$

б) для анода (схема I):

$$\varphi_a = \varphi_a^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^x}{a_{Red}^y} \quad (11)$$

где φ_k и φ_a – электродные потенциалы катодного и анодного процессов соответственно; φ_k° и φ_a° – стандартные электродные потенциалы катодного и анодного процессов соответственно (см. Приложение 2); R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – число моль электронов переданных в реакции; F – постоянная Фарадея; a_{Ox} и a_{Red} – активная концентрация (активность) окисленной и восстановленной форм; x и y – коэффициенты в уравнении реакции.

Поскольку процесс коррозии является гетерогенным и предполагает наличие конденсированной фазы, концентрация (активность) восстановленной формы в анодном процессе (металл) принимается равной единице. С учетом этого уравнение (11) принимает вид:

¹ Для очень разбавленных растворов электролитов вместо активности допускается применение концентрации, поскольку в этом случае межионными взаимодействиями можно пренебречь.

$$\varphi_a = \varphi_a^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ox}^x \quad (12)$$

где a_{Ox} – активная концентрация (активность) ионов металла (M^{n+}).

Кроме того, концентрация (активность) воды также принимается за единицу, т.к. в очень разбавленных растворах ее концентрация практически не меняется (это не относится к очень концентрированным растворам).

На принципиальную возможность и скорость процесса коррозии большое влияние оказывает природа металла. Из уравнения (9) видно, что термодинамическая устойчивость металла тем выше, чем больше значение стандартного электродного потенциала ($\varphi_{M^{n+}/M}^\circ$). В зависимости от значения

величины $\varphi_{M^{n+}/M}^\circ$ выделяют 5 групп металлов. Характеристика этих групп представлена в приложении 1.

Термодинамическая характеристика процесса электрохимической коррозии может быть выполнена по плану:

1. Привести полуреакции катодного и анодного процессов (см. механизмы коррозии).
2. Указать условия процесса: концентрация электролитов, парциальные давления газов, температура и т.п.
3. Если процесс идет не в стандартных условиях, по уравнению Нернста рассчитать значения φ_k и φ_a при заданных условиях.

4. Вычислить ЭДС процесса (E) и изменение энергии Гиббса ($\Delta_r G_{p,T}$) и сделать вывод о термодинамической возможности процесса.

Необходимо учитывать, что уравнение Нернста позволяет определить равновесный потенциал металла, погруженного в раствор собственных ионов. В этом случае прямой и обратный процессы обеспечиваются перемещением через границу «металл – раствор» одного вида ионов. Если в процессе обмена участвуют не только собственные ионы, но и другие ионы и атомы, то электродные потенциалы называют неравновесными. В этом случае уравнением Нернста пользоваться некорректно. Неравновесные потенциалы определяют экспериментально.

Значение неравновесных потенциалов зависит от:

1. состояния поверхности металла – десятые вольта;
2. адсорбции атомов и молекул – сотые и десятые вольта;
3. механических напряжений – до сотых вольта;
4. химической природы и концентрации раствора – десятые вольта и вольты;
5. изменения температуры на 10°C – сотые вольта.

Таким образом, реальный коррозионный процесс характеризуется значением неравновесного потенциала, при котором одновременно протекает анодная и катодная реакции.

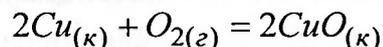
Примеры решения задач.

Пример 3. Расчет парциального давления кислорода, ниже которого невозможна газовая коррозия металла.

Определите парциальное давление кислорода, ниже которого невозможна газовая коррозия меди на воздухе при стандартных условиях с образованием CuO , если $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CuO}) = -129,4 \text{ кДж/моль}$

Решение:

Уравнение коррозии меди в кислородной среде имеет вид:



Стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G_{298}^\circ$ этой реакции равна:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_{298}^\circ(\text{прод.}) - \sum \nu_j \Delta_f G_{298}^\circ(\text{исх.})$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = [2 \cdot (-129,4)] - [(2 \cdot 0) + 0] = -258,8 \text{ кДж/моль}$$

Из формулы (1) имеем:

$$\ln K_p^\circ = -\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{RT} = -\frac{-258800 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}} = 104,5$$
$$K_p^\circ = e^{104,5} = 2,4 \cdot 10^{45}$$

Равновесное парциальное давление находим из (2):

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{K_p^\circ} = \frac{1}{2,4 \cdot 10^{45}} = 4,2 \cdot 10^{-46}$$

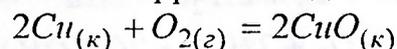
Ниже этого парциального давления кислорода газовая коррозия меди в стандартных условиях термодинамически невозможна.

Пример 4. Определение термодинамической возможности коррозии.

Рассмотрите термодинамическую возможность атмосферной коррозии меди при стандартных условиях, протекающей по а) химическому; б) электрохимическому механизму.

Решение:

а) Химический механизм коррозии реализуется в условиях неэлектропроводящей среды (сухой воздух). Уравнение реакции химической коррозии меди имеет вид:



Термодинамическую возможность процесса определяет знак и величина функции ΔG . При стандартных условиях² значение $\Delta_f G_{298}^\circ$ можно вычислить исходя из значений стандартных энергий Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^\circ$ веществ (см. приложение) участвующих в реакции.

Для простых веществ $\Delta_f G_{298}^\circ = 0$.

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CuO}) = -129,4 \text{ кДж/моль}.$$

² Если процесс идет в нестандартных условиях, то $\Delta_r G_T$ определяется по уравнению Гиббса: $\Delta_r G_T = \Delta_r G_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ$.

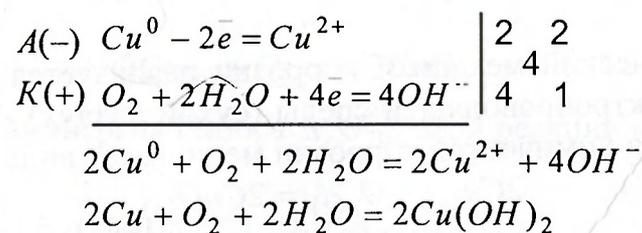
$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_{298}^\circ(\text{прод.}) - \sum \nu_j \Delta_f G_{298}^\circ(\text{исх.})$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = [2 \cdot (-129,4)] - [(2 \cdot 0) + 0] = -258,8 \text{ кДж / моль}$$

$\Delta_r G_{298}^\circ < 0$. Процесс термодинамически возможен.

б) Термодинамическая возможность процесса электрохимической коррозии можно определить как по знаку функции ΔG , так и по знаку E (ЭДС) гальванического элемента. Процесс коррозии возможен в том случае, если $E > 0$.

В соответствии с условием электродные реакции коррозионного микрогальванического элемента можно описать уравнениями:



Стандартные потенциалы анода и катода равны:
 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ В}$, $\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-}^\circ = 0,815 \text{ В}$. Откуда

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-}^\circ - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ =$$

$$= 0,815 - 0,34 = 0,475 \text{ В}$$

Так как $E > 0$, то коррозия меди термодинамически возможна.

Задачи для самостоятельного решения.

1. Определите на основании расчетов какой из металлов (Zn, Ni, Cd, Pb, Ag) будут корродировать во влажной атмосфере. Напишите схемы катодного и анодного процессов.
2. Al склепан с Cu. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если эти металлы попадут в кислую среду. Составьте схему коррозионного гальванического элемента, образующегося при этом. Вычислите ЭДС и $\Delta_r G_{298}^\circ$ этого элемента в стандартных условиях.
3. Определите парциальное давление кислорода, ниже которого невозможна газовая коррозия серебра на воздухе при стандартных условиях с образованием Ag_2O , если $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ag}_2\text{O}) = -10,82 \text{ кДж/моль}$.
4. Sn спаяно с Ag. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадает в щелочную среду? Ответ дайте на основании вычисления ЭДС и $\Delta_r G_{298}^\circ$ образующегося коррозионного элемента.
5. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: Zn, Mg или Cr? Напишите уравнения реакций, происходящих при коррозии протектора. Свой выбор обоснуйте расчетом.

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

Кинетика коррозионных процессов.

Важнейшим параметром коррозионного процесса является его скорость. Подходы к определению скорости химической и электрохимической коррозии различны. Это различие определяется, прежде всего, отличием механизмов этих процессов.

При химической коррозии на поверхности металла формируется твердая пленка продуктов (чаще всего оксидов) взаимодействия металла с компонентами среды. Обычно скорость газовой коррозии определяется отношением прироста толщины пленки на единице поверхности к единице времени:

$$v_k = \frac{d\delta}{dt} \quad (13)$$

Скорость коррозии непостоянна во времени и в значительной мере определяется свойствами образующейся пленки продуктов окисления и в первую очередь ее толщиной и сплошностью.

С увеличением толщины пленки значительно затрудняется диффузия коррозионных агентов, ионов металла и электронов в слое продуктов коррозии. Следовательно, образующаяся пленка будет тормозить дальнейшее развитие коррозионного процесса.

Однако это будет наблюдаться только в том случае, если пленка будет обладать защитными свойствами. Защитные свойства пленки проявляются в том случае если она:

1. является сплошной и беспористой;
2. обладает высокой адгезией к металлу;
3. пленка и металл имеют сопоставимые значения коэффициента линейного термического расширения;
4. обладает химической инертностью по отношению к агрессивной среде;
5. обладает высокой твердостью и износостойкостью.

Первостепенное значение для защитных свойств имеет условие сплошности, сформулированное Пиллингом и Бедвордсом. Согласно условию сплошности, молярный объем образовавшегося оксида ($V(M_xO_y)$) должен быть больше израсходованного на это объема металла ($V(M)$):

$$V_{M_xO_y} > V_M$$

Количественной характеристикой сплошности пленки является отношение объемов $\frac{V_{M_xO_y}}{V_M}$, которое называют фактором Пиллинга-Бедвордса (α):

$$\alpha = \frac{V_{M_xO_y}}{V_M} = \frac{M_{M_xO_y} \cdot \rho_M}{\rho_{M_xO_y} \cdot x \cdot M_M} \quad (14)$$

где $M_{M_xO_y}$ – молярная масса металла; ρ_M – плотность металла; $\rho_{M_xO_y}$ – плотность оксида металла; x – число атомов металла в оксиде; M_M – молярная масса металла.

В таблице 1 приведены типы пленок в зависимости от значения фактора Пиллинга-Бедвордса (α).

Таблица 1. Значения фактора Пиллинга-Бедвордса.

Значение α	Тип пленки	Примеры
$\alpha > 1$	Пленка сплошная и может обладать защитными свойствами.	CdO (1.21); Al ₂ O ₃ (1.28); PbO (1.31); ZnO (1.56); NiO (1.65); CuO (1.74) и др.
$\alpha < 1$	В процессе роста пленка испытывает деформации, что приводит к появлению трещин и разрушению. Пленка не сплошная, защитные свойства слабые.	K ₂ O (0.45); MgO (0.81) и др.

Фактор Пиллинга-Бедвордса дает приближенную оценку защитных свойств оксидных пленок, поскольку не учитывает переменного состава твердых оксидных фаз, что сказывается на их плотности.

Выполнение условия сплошности необходимо, но недостаточно. Существует большое количество оксидов обладающих $\alpha > 1$, но не обеспечивающих защитные свойства: FeO (1.77); MoO₃ (3.45); WO₃ (3.35) и др. Причинами такого отклонения могут быть:

1. возникновение напряжений;
2. резкое различие в типах кристаллических решеток;
3. недостаточная пластичность пленки;
4. летучесть образующегося оксида.

Рассмотренные факторы можно назвать внутренними, поскольку они определяются свойствами металла или сплава и продуктов окисления. Не меньшее значение имеют внешние факторы, такие как состав, давление, скорость движения газовой среды, время контактирования, режим нагрева, наличие механических примесей.

Увеличение температуры в целом увеличивает скорость коррозии. Не смотря на понижение термодинамической возможности процесса ($\Delta_r H_{p,T} < 0$, см. «Термодинамика коррозионных процессов»), с увеличением температуры увеличивается константа скорости и коэффициент диффузии. С повышением парциального давления кислорода при высокой температуре скорость окисления сначала увеличивается, а затем резко уменьшается. Это явление называют высокотемпературной пассивацией.

На скорость коррозии большое влияние оказывают примеси коррозионной среды, которые обладают высокой адсорбционной способностью. Эти примеси могут обладать двояким действием. Если адсорбирующиеся вещества изолируют поверхность металла от коррозионной среды и, тем самым, уменьшают скорость коррозии – их называют ингибиторами. Если адсорбирующиеся компоненты, напротив, ослабляют защитные свойства пленок на поверхности металла, способствуя ускорению коррозии – их называют активаторами (катализаторами) коррозии. Ингибиторами коррозии являются многие органические вещества, например, уротропин, нитробензойные соли аминов, ксилит, мочевины, а также некоторые неорганические вещества, например, нитрит натрия. Активаторами коррозии являются многие анионы неорганических кислот. Наибольшей активирующей способностью обладают ионы хлора –

Cl^- . Причиной активирующей способности ионов Cl^- является их высокая адсорбируемость на поверхности металла и высокая растворимость хлоридов большинства металлов. Ионы Cl^- вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуя растворению пассивирующих пленок, и облегчают переход ионов металла в раствор. Особенно большое влияние ионы Cl^- оказывают на коррозию железа, хрома, никеля, алюминия.

Способы количественной оценки скорости коррозии.

1. Массовый показатель коррозии (K_m) – изменения массы металла на единице поверхности за единицу времени:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (15)$$

где Δm – изменение массы образца металла вследствие коррозии; S – площадь поверхности образца; t – время коррозии. Единицы измерения K_m – $\frac{г}{м^2 \cdot сут}$.

Массовый показатель коррозии может быть определен по уменьшению толщины металла за единицу времени. Так как, $\Delta m = \rho \cdot \Delta V$, где ρ – плотность металла; ΔV – объем прокорродировавшего металла, и учитывая что толщина прокорродировавшего слоя металла $h = \frac{\Delta V}{S}$,

то можем записать:

$$K_m = \frac{\rho \cdot \Delta V}{S \cdot t} = \rho \frac{h}{t} \quad (16)$$

2. Объемный показатель коррозии (K_V) – величина, характеризующая объем выделившегося (или поглотившегося) в результате коррозии газа на единице поверхности за единицу времени:

$$K_V = \frac{V}{S \cdot t} \quad (17)$$

Единицы измерения K_V – $\frac{\text{см}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{сут}}$.

3. Плотность коррозионного тока (i). Величина, определяющая скорость электрохимической коррозии:

$$i = \frac{K_m \cdot nF}{M}, \quad (18)$$

где n – заряд иона металла; F – число Фарадея; M – молярная масса металла. Единицы измерения i – $\frac{\text{А}}{\text{м}^2}$.

Примеры решения задач.

Пример 5. Вычисление скорости процесса коррозии.

Цинк корродирует в морской воде со скоростью $1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$. Какова толщина металла, который подвергнется разрушению за 1 год. Плотность цинка 7130 кг/м^3 .

Решение:

Массовый показатель коррозии (K_m) связан с толщиной слоя металла, подвергающегося разрушению уравнением:

$$K_m = \rho \frac{h}{\tau},$$

где ρ - плотность металла, кг/м^3 ; h - толщина разрушающегося слоя металла, м; τ - время коррозии, сут. Откуда

$$\dot{h} = \frac{K_m \tau}{\rho} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1} \cdot 365 \text{ сут}}{7130 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}} = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ м}$$

Отношение толщины разрушившегося слоя металла ко времени, выраженное в мм/год, называется глубинным показателем коррозии (K_h):

$$K_h = 0,0512 \text{ мм/год.}$$

Глубинный показатель коррозии лежит в основе десяти-бальной шкалы коррозионной стойкости металлов (см. Приложение 4).

Задачи для самостоятельного решения.

1. Глубинный показатель коррозии (K_h) никеля составляет 0,037 мм/год. Рассчитайте массовый показатель коррозии, если $\rho(\text{Ni}) = 8,91 \text{ г/см}^3$.
2. Уменьшение толщины меди в условиях атмосферной коррозии составляет 0,0034 мм в месяц. Вычислите массовый показатель коррозии, если $\rho(\text{Cu}) = 8920 \text{ кг/м}^3$.
3. Оцените по фактору Пиллинга-Бедвордса защитные свойства оксидных пленок из Na_2O и CuO .
 $\rho(\text{Na}) = 0,968 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{Na}_2\text{O}) = 2,27 \text{ г/см}^3$,
 $\rho(\text{Cu}) = 8,96 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{CuO}) = 6,45 \text{ г/см}^3$.

Приложение 1.

Классификация металлов по значению стандартного электродного потенциала.

№ п/п	Группа металлов	$\varphi_{M^{n+}/M}^{\circ}$, В	Металлы	Характеристика
1	Металлы низкой термодинамической стабильности.	< -0.415	Na, Mg, Be, Al, Zn и др.	Могут корродировать даже в нейтральных средах, не содержащих кислород и др. окислители.
2	Металлы термодинамически нестабильные.	$-0.415 \div 0.000$	Cd, Ni, Mn, Sn, Pb и др.	Устойчивы в нейтральных средах в отсутствие кислорода, в кислых же средах корродируют даже в его отсутствие.
3	Металлы промежуточной термодинамической стабильности.	$0.000 \div 0.815$	Ag, Cu, Bi, Re, Rh и др.	Устойчивы в кислотных и нейтральных средах в отсутствие кислорода и других окислителей.
4	Металлы высокой термодинамической стабильности.	$0.815 \div 1.229$	Pt, Pd, Ir и др.	Не корродируют в присутствии кислорода в нейтральных средах.
5	Металлы полной термодинамической стабильности.	> 1.229	Au	Устойчивы в кислотных средах даже в присутствие кислорода, однако могут корродировать в присутствии комплексообразователей при наличии окислителей.

Приложение 2.

Значения стандартных электродных потенциалов.

Электродный процесс	φ° , В
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,363
$Al^{3+} + 3e = Al^0$	-1,663
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,179
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,763
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,744
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,440
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,403
$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,250
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,136
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,126
$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,037
$2H^+ + 2e = H_2$	0,0000
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,337
$Ag^+ + e = Ag$	0,779
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,815
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,228
$Au^{3+} + 3e = Au$	1,498

Приложение 3.

Значения термодинамических констант оксидов металлов.

Формула	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
<i>Ag</i> ₂ <i>O</i>	-30,56	121,7	-11,82
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	-1675,7	50,9	-1582,3
<i>BeO</i>	-609,2	13,8	-579,9
<i>CaO</i>	-635,1	39,7	-604,2
<i>Cr</i> ₂ <i>O</i> ₃	-1141,0	81,1	-1046,84
<i>CuO</i>	-165,3	42,64	-129,4
<i>FeO</i>	-263,68	58,79	-244,35
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	-821,32	89,96	-740,99
<i>MgO</i>	-601,24	26,94	-569,6
<i>PbO</i>	-217,86	67,4	-188,49
<i>PbO</i> ₂	-276,86	76,44	-218,99
<i>SnO</i>	-286,0	56,4	-256,9
<i>SnO</i> ₂	-580,8	52,3	-519,9
<i>ZnO</i>	-350,6	43,6	-320,7

Приложение 4.

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов.

Группа стойкости	K_h , мм/год	Балл
Совершенно стойкие	< 0,001	1
Весьма стойкие	0,001÷0,005	2
	0,005÷0,01	3
Стойкие	0,01÷0,05	4
	0,05÷0,1	5
Понижено стойкие	0,1÷0,5	6
	0,5÷1	7
Малостойкие	1÷5	8
	5÷10	9
Нестойкие	> 10	10

Рекомендуемая литература:

1. Балезин С.А. От чего и как разрушаются металлы. – М.: «Просвещение», 1976. – 160 с.
2. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: «Просвещение», 1972. – 278 с.
3. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. Теоретические основы общей химии: Учебник для ВУЗов. Под ред. Горбунова А.И. – М.: Из-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2001. – 720 с.
4. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для ВУЗов. М.: Металлургия, 2001. – 688 с.
5. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н., Мингулина Э.И., Филиппов Э.Л. Курс общей химии: Учебник для ВУЗов. – М.: Высшая школа, 1990. – 446 с.
6. Коррозия металлов: Методические указания к лабораторной работе. Под ред. Батюка В.А. – М.: Из-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 1993. – 40 с.
7. Люблинский Е.Я. Что нужно знать о коррозии. – Л.: Лениздат, 1980. – 192 с.

Содержание.

Основные понятия.....	3
Механизмы коррозии.....	6
Термодинамика коррозионных процессов.....	14
Термодинамика химической коррозии.....	15
Термодинамика электрохимической коррозии.....	17
Кинетика коррозионных процессов.....	26
Способы количественной оценки скорости коррозии.....	30
Приложения.....	33
Литература.....	36