

ЛЕКЦІЯ 2 «РУШІЙНА СИЛА КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ»

Корозія є мимовільним процесом руйнування металів при їх розчиненні в кислотах (з метою отримання солей), в гальванічних елементах (з метою отримання постійного електричного струму), при анодному розчиненні в електролізерах (з метою подальшого катодного осадження металу з розчину) і т.і. Причина корозії металів – фізико-хімічна взаємодія з навколишнім середовищем – відокремлює корозійні процеси від процесів радіоактивного розпаду металів і від ерозії – механічного руйнування металів (при шліфовці металів або зносі деталей машин від тертя).

Корозійний процес протікає на межі двох фаз: метал – навколишнє середовище, тобто є *гетерогенним процесом* взаємодії рідкого або газоподібного середовища (або їх окислювальних компонентів) з металом.

Корозія металів має місце більшою чи меншою мірою усюди, де обробляються метали або експлуатуються металеві вироби і конструкції.

Першопричиною корозії металів є їх термодинамічна нестійкість в різних середовищах за даних зовнішніх умов. Термодинаміка дає вичерпні відомості про можливість або неможливість мимовільного протікання корозійного процесу за певних умов. У зв'язку з цим відповідні термодинамічні розрахунки представляють певний інтерес.

Але роль термодинаміки при вивченні корозійних процесів цим не вичерпується. Термодинамічні потенціали можуть бути використані для кількісної оцінки рушійних сил фізико-хімічних, у тому числі і корозійних процесів, а також для розрахунку швидкостей цих процесів у випадках, коли є можливість розрахунку не тільки рушійних, але і гальмуючих сил процесів.

Відмітною особливістю корозійних процесів є їх складність і багатостадійність. Зазвичай корозійний процес складається щонайменше з трьох основних стадій:

- 1) перенесення реагуючих речовин до поверхні розділу фаз – реакційної зони;

- 2) власне гетерогенної реакції;
- 3) відведення продуктів реакції з реакційної зони.

Кожна з цих основних стадій може у свою чергу складатися з елементарних стадій, що протікають послідовно або паралельно.

Стала сумарна швидкість корозійного процесу визначається гальмуванням протікання його окремих стадій. Якщо загальмованість однієї з послідовних стадій процесу значно більше інших, то сумарна швидкість процесу визначається в основному швидкістю цієї найбільш повільної стадії.

Якщо корозійний процес складається з ряду паралельних стадій, що протікають одночасно, і загальмованість однієї з них значно менше інших, то сумарна швидкість процесу визначається в основному швидкістю цієї найшвидшої стадії. Якщо ж гальмування окремих стадій процесу порівняні між собою, то сумарна швидкість процесу визначається протіканням цих стадій, які взаємно зв'язані.

Цілком певні кінцеві швидкості, з якими протікають термодинамічно можливі корозійні процеси, обумовлюються найчастіше наступними чинниками:

- 1) повільністю дифузії реагентів до поверхні металу або продуктів реакції у зворотньому напрямі (дифузійний контроль процесу);
- 2) повільністю хімічних або електрохімічних реакцій (обумовленою їх енергією активації) взаємодії металу з корозійним середовищем або її компонентами (кінетичний контроль процесу);
- 3) повільністю обох цих стадій при однаковості їх гальмувань (дифузійно-кінетичний контроль процесу).

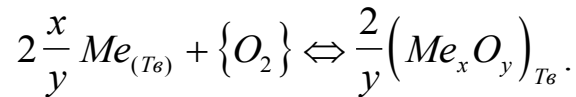
1. Термодинаміка корозійних процесів

Принципова можливість або неможливість мимовільного протікання процесу визначається знаком зміни термодинамічного потенціалу. Як критерій рівноваги і мимовільності процесів використовують ізобарно-

ізотермічний потенціал G . Таким чином, якщо за даних умов $\Delta G < 0$, тобто ізобарно-ізотермічний потенціал системи убуває, то процес корозії можливий; якщо $\Delta G > 0$, тобто ізобарно-ізотермічний потенціал системи зростає, то корозійний процес неможливий; якщо ж $\Delta G=0$, тобто ізобарно-ізотермічний потенціал системи не змінюється, то система знаходиться в рівновазі.

Для випадку **хімічної корозії** найбільш загальний метод розрахунку величини ΔG – визначення її з даних хімічної рівноваги по рівнянню ізотерми хімічної реакції.

Як приклад розглянемо процес окислення металу в атмосфері кисню. Процес окислення металу може бути представлений реакцією вигляду:



Можливість протікання такої реакції визначається відповідною зміною енергії Гіббса:

$$-\Delta G_T = RT(\ln K - \Delta \ln a),$$

де K - константа рівноваги хімічної реакції;

$\Delta \ln a$ - алгебраїчна сума логарифмів початкових активностей речовин-учасників хімічної реакції.

$$-\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{a_{(Me_x O_y)}^{\frac{2}{y}}}{a_{Me}^{\frac{2x}{y}} * P_{O_2}^{р\text{івн}}} - \ln \frac{a_{(Me_x O_y)}^{\frac{2}{y}}}{a_{Me}^{\frac{2x}{y}} * P_{O_2}^{факт}} \right).$$

Якщо метал і оксид металу чисті речовини, маємо:

$$-\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{1}{P_{O_2}^{р\text{івн}}} - \ln \frac{1}{P_{O_2}^{факт}} \right).$$

де $P_{O_2}^{р\text{івн}}$ - рівноважний тиск кисню в системі;

$P_{O_2}^{факт}$ - початковий тиск кисню в газовій фазі.

Остаточно:

$$-\Delta G_T = RT(\ln P_{O_2}^{\text{факт}} - \ln P_{O_2}^{\text{рівн}}).$$

Таким чином, процес окислення можливий, якщо $P_{O_2}^{\text{факт}} > P_{O_2}^{\text{рівн}}$ ($\Delta G_T < 0$) і не можливий, якщо $P_{O_2}^{\text{факт}} < P_{O_2}^{\text{рівн}}$. При $P_{O_2}^{\text{факт}} = P_{O_2}^{\text{рівн}}$ корозійна система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.

Для випадку стандартних умов в корозійній системі можливість протікання корозійного процесу при будь-якій температурі визначається з рівняння

$$-\Delta G_T^0 = RT \ln Kp$$

або може бути оцінена за допомогою таблиць термодинамічних функцій речовин в стандартному стані з використанням співвідношення:

$$-\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0.$$

Вельми зручною характеристикою можливості перебігу реакції окислення особливо для складних корозійних систем є величина кисневого потенціалу. Термодинамічною умовою окислення є нерівність вигляду:

$$\pi_{O_2(g,ф)} > \pi_{O_2(Me_xO_y)},$$

де $\pi_{O_2(g,ф)}$ - кисневий потенціал газової фази;

$\pi_{O_2(Me_xO_y)}$ - кисневий потенціал системи ($Me - Me_xO_y$).

Розрахунок кисневих потенціалів газової фази і оксиду металу проводиться із співвідношень:

$$\pi_{O_2(g,г.тм)} = RT \ln p_{O_2},$$

$$\pi_{O_2(Me_xO_y)} = RT \ln P_{O_2}^{\text{рівн}},$$

де p_{O_2} - тиск кисню в газовій фазі;

$P_{O_2}^{\text{рівн}}$ - рівноважний тиск кисню в системі ($Me - Me_xO_y$).

Цей принцип використовують для запобігання газовій корозії у ряді технологічних операцій, наприклад, при нагріві металу перед прокатуванням. Знижуючи парціальний тиск P_{O_2} в газовому середовищі, оберігають метал від окислення при високих температурах.

При **електрохімічній корозії** металів для розрахунків зручно користуватися електрохімічними даними – електродними потенціалами. Термодинамічно можливий процес корозії, для якого дотримується умова

$$\Delta G = - nEF < \Delta 0$$

де n – число моль-еквівалентів речовин, що беруть участь в реакції, яка відбувається в гальванічному елементі;

$\Delta E = (V_{\kappa})_{обр} - (V_{a})_{обр} - E_{PC}$ елемента, в якому оборотно здійснюється даний корозійний процес;

$(V_{\kappa})_{обр}$ – оборотний потенціал катодної реакції в даних умовах;

$(V_{a})_{обр} = (V_{Me})_{обр}$ – оборотний потенціал металу в даних умовах (для сплавів оборотний потенціал анодної складової сплаву в даних умовах);

F – число Фарадея ($F=96500$ Кл/моль-екв);.

Мимовільне протікання корозійного процесу можливе, якщо

$$(V_{a})_{обр} < (V_{\kappa})_{обр}$$

Іншим словами, процес електрохімічної корозії термодинамічно вірогідний, якщо в корозійному середовищі присутній окислювач, електродний потенціал якого більш позитивний ніж електродний потенціал металу.

2. Кінетика корозії. Швидкість корозії і фактори корозії

Весь матеріальний ефект електрохімічної корозії металу є результатом анодного процесу, інтенсивність якого визначається величиною корозійного струму I , що протікає між анодними і катодними ділянками поверхні металу. Таким чином, швидкість корозії K пропорційна корозійному струму:

$$K = kI,$$

$$k = \frac{\tau M}{Fn},$$

де τ - тривалість протікання струму, с;

M – атомна вага металу;

F – число Фарадея;

n – валентність металу в умовах корозії;

I – корозійний струм, А (стала сила струму).

Для розрахунку величини локального току М.Д.Томашов запропонував наступну формулу:

$$I = \frac{V_0^k - V_0^a}{R + P_k + P_a},$$

де V_0^k і V_0^a - початковий потенціал відповідно катоду і аноду даної корозійної системи;

P_k – середня поляризованість катоду (поляризація) на одиницю величини току, Ом; P_a – середня поляризованість аноду, Ом; R – загальний опір корозійного елемента.

В наведеній формулі

$$P_k = \frac{\kappa_1}{F_k} \qquad P_a = \frac{\kappa_2}{F_a}$$

де κ_1 – коефіцієнт, що характеризує залежність ефективного потенціалу катода від щільності току;

κ_2 – коефіцієнт, що характеризує залежність ефективного потенціалу анода від щільності току;

F_k – площа катоду;

F_a – площа аноду.

Отже,

$$K = kI = k \frac{V_0^k - V_0^a}{R + P_k + P_a}$$

Максимальний струм локального елемента (при $R=0$) буде складати

$$I_{\max} = \frac{V_0^k - V_0^a}{P_k + P_a}$$

$$K = k \frac{V_0^k - V_0^a}{P_k + P_a}$$

і, отож

Таким чином, швидкість електрохімічної корозії зростає зі збільшенням початкової різниці потенціалів, зі зменшенням омичного опору і поляризуємості електродів корозійного елемента.

Непостійність умов (змінення поверхні електродів та ін.) в процесі роботи елемента і складність їх обліку не дозволяють практично використовувати наведені способи розрахунку, хоча для ряду простих корозійних систем отримано кількісна збіжність між розрахованими і тими, що спостерігають на практиці, швидкостями корозії. На швидкість корозії впливає багато різних факторів. Усі вони розділяються на дві великі групи: внутрішні і зовнішні фактори корозії. До внутрішніх факторів відносяться: термодинамічна стійкість металу, положення його в періодичній системі елементів, структура, наявність внутрішніх напружень в металі, стан поверхні металу та ін.