

Электрохимическая коррозия

Лекция № 14

Термодинамические аспекты электрохимической коррозии связаны с возникновением на границе раздела фаз металл-электролит *электродного потенциала*, под которым понимают разность потенциалов, возникающую на границе раздела двух проводящих фаз в результате образования двойного электрического слоя (ДЭС). Различают *равновесный, стационарный и токовый* (рабочий) потенциалы.

Равновесный потенциал соответствует равенству скоростей процесса окисления и обратного ему процесса восстановления на электроде. Ток через электрод в этом случае не протекает.

Величина равновесного потенциала металла зависит от температуры и активности реагирующих веществ и может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$E_p = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}, \quad (1)$$

где E° – стандартный электродный потенциал металла, В;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К;

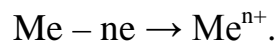
$a_{Me^{n+}}$, a_{Me} – активность ионов и атомов металла соответственно;

n – число моль электронов, участвующих в реакции, моль e /моль;

F – число Фарадея, $F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$ (96485 Кл/моль);

Стандартный электродный потенциал представляет собой частный случай равновесного потенциала при активности ионов металла в растворе равной единице.

Причиной электрохимической коррозии, как уже отмечалось, является термодинамическая неустойчивость металлов в среде электролита. Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих реакций. Металл является донором электронов и на его поверхности протекает реакция окисления:



Катодная реакция, которую называют катодной *деполяризующей* реакцией, протекает с участием компонентов электропроводящей среды. Окислителями (или деполяризаторами) коррозионной среды могут быть либо водород в виде ионов H^+ или молекул H_2O (водородная деполяризация):



либо кислород в виде молекул O_2 (кислородная деполяризация):



Для электрохимических реакций свободная энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad (2)$$

где ΔE – разность равновесных потенциалов катодной и анодной реакции:

$$\Delta E = E_{pk} - E_{pa} \quad (3)$$

Электрохимическая коррозия термодинамически возможна, если $\Delta G < 0$ или $\Delta E > 0$, т. е. если равновесный потенциал катодного процесса положительнее равновесного потенциала анодного процесса (ионизации металла) $E_{pk} > E_{pa}$. Таким образом, по термодинамической устойчивости в водных средах металлы можно разделить на несколько групп (таблица 1).

Таблица 1

Термодинамическая устойчивость металлов в водных средах

Стандартный электродный потенциал металла, E° , В	Характеристика термодинамической устойчивости металлов	Вероятные процессы коррозии
Отрицательнее $E_{p(H_2)}$ ($-0,415$ при $pH=7$ и $P_{H_2}=1$ атм)	Пониженная устойчивость металлов Zn, Mn, Fe и др.	Коррозия с водородной и кислородной деполяризацией во всех средах
$-0,415-0$	Недостаточная термодинамическая устойчивость металлов – Cd, Ni, Sn	Коррозия в нейтральных средах только при наличии кислорода и окислителей
$0-0,815$	Промежуточная стабильность (полублагородные металлы) – Cu, Bi, Ag	Коррозионно-устойчивы в отсутствие кислорода в кислых, нейтральных растворах
Положительнее $E_{p(O_2)}$ ($0,815$ при $pH=7$ и $P_{O_2}=1$ атм)	Высокая термодинамическая устойчивость (благородные металлы) – Au, Pt, Pd	Устойчивы в нейтральных средах при наличии кислорода, окислителей или комплексообразователей

Некоторые металлы (железо, алюминий, титан, хром, никель) относительно устойчивы благодаря переходу в пассивное состояния.

В реальных условиях коррозии металла в реакциях обмена на границе металл/электролит участвуют не только ионы металла, но и другие компоненты раствора. В этих случаях устанавливаются *стационарные* или *необратимые* электродные потенциалы, которые не подчиняются уравнению Нернста. Измерить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Он может быть замерен только по отношению к какому-то электроду сравнения. В качестве основного электрода сравнения принят стандартный водородный электрод. Наиболее часто в качестве электрода сравнения применяют каломельный и хлорсеребряный электроды.

Современная теория электрохимической коррозии металлов исходит из возможности протекания процесса как *гомогенно-электрохимическим*, так и *гетерогенно-электрохимическим* путем, из которых второй путь в практических случаях преобладает.

Согласно *теории локальных элементов* катодное восстановление окислителя (например, выделение водорода) может происходить только на некоторых участках поверхности корродирующего металла – катодных участках, а растворение металла возможно на других – анодных участках. Происходит пространственное разделение катодной и анодной реакций, позволяющее рассматривать коррозионный процесс как функционирование большого числа «короткозамкнутых гальванических элементов». Эти отличающиеся по своим свойствам физическим и химическим свойствам участки корродирующей поверхности металла являются в зависимости от их размеров короткозамкнутыми макрогоальваническими (с размерами хорошо различимыми невооруженным глазом) или микрогальваническими (обнаруживаемыми при помощи микроскопа) элементами.

Рассмотрим три основных типа гальванических элементов, принимающих участие в коррозионных процессах.

1. К элементам с **разнородными электродами** относится металл, имеющий электропроводящие включения на поверхности, или гетерогенный многофазный сплав (рис. 1), а также металл или сплав, контактирующий с другим металлическим материалом. Защитные пленки на металле могут являться неоднородными или пористыми, тогда металл в порах является анодом.

2. В **концентрационных элементах** два одинаковых электрода контактируют с растворами разных составов. Существуют два типа концентрационных элементов. Первый называется *солевым концентрационным элементом*. При замыкании такого элемента, растворяться будет металл с электрода, находящегося в разбавленном растворе (анод) и осажаться на другом электроде (катоде).

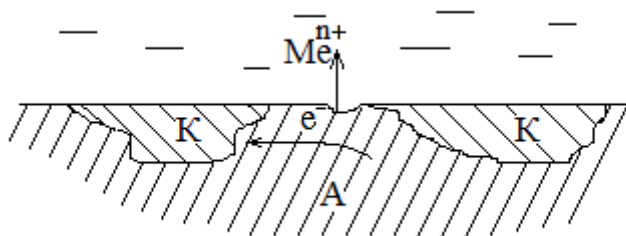


Рис.1. Элемент с разнородными электродами:
К – катодные участки, А – анодные участки.

Другой тип концентрационного элемента, имеющий большое практическое значение, – элемент *дифференциальной аэрации*. Возникновение элемента этого вида вызывает разрушения в щелях (щелевая коррозия), образующихся на стыках труб или в резьбовых соединениях,

поскольку концентрация кислорода в щелях ниже, чем снаружи. Этим также объясняется язвенное разрушение под слоем ржавчины (рис. 2).

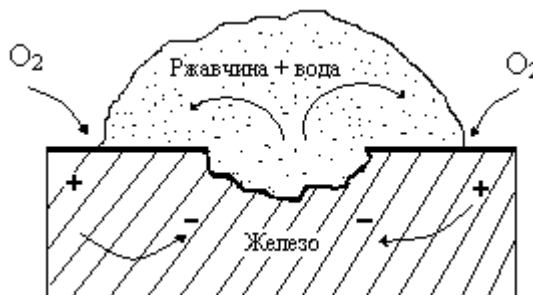


Рис.2 Элемент дифференциальной аэрации на железе со ржавчиной

3. *Физические гальванические элементы* возникают при неоднородности физических условий – различие температуры, облучения, неравномерное наложение электрического поля.

В **термогальванических элементах** электроды из одного и того же металла, имеющие разную температуру, погружены в электролит одинакового состава. При замыкании элемента металл осаждается на горячей электроде и растворяется с холодной.

Современная теория электрохимической коррозии металлов не противопоставляет два пути (гомогенный и гетерогенный) протекания процесса, полагая, что теоретические положения, основанные в обоих случаях на использовании электрохимической термодинамики и кинетики, дополняют друг друга и имеют свои границы применения.

Кинетика коррозионных процессов

Если электрод находится при равновесном потенциале E_p , то ток в электрической цепи равен нулю. Если потенциал электрода смещается относительно равновесного значения, например, становится равным $E_p + \Delta E$, то начинается направленный переход электронов или ионов через границу фаз и ток в цепи становится отличным от нуля. Возможен и другой вариант: если пропускать через электрод ток, например, от внешнего источника постоянного тока, то потенциал электрода отклонится от равновесного значения на величину ΔE . Сдвиг потенциала $\Delta E = E - E_p$ при прохождении тока через электрод называется *поляризацией* электрода. В зависимости от природы лимитирующей стадии различают следующие виды поляризации:

- *электрохимическая* или просто *перенапряжение* (η);
- *концентрационная* (химическое и диффузионное перенапряжение);
- *фазовая* (перенапряжение образования двумерных или трехмерных зародышей при кристаллизации).

Графическую зависимость плотности тока от потенциала называют *поляризационной кривой*. Для экспериментального определения зависимостей $E - \lg i$ используют трехэлектродные ячейки с основным (исследуемым) электродом, вспомогательным (обычно платиновым) электродом и элект-

тродом сравнения. Различают *потенцио-*(задаем потенциал) и *гальваностатические* (задаем ток), а также квазистационарные (ступенчатые) и динамические (развертка с заданной скоростью) режимы снятия поляризационных кривых.

При прохождении электрического тока через границу раздела металл – раствор выполняется закон Фарадея:

$$\Delta m = i \cdot S \cdot \tau \cdot VT \cdot \frac{M}{n \cdot F}, \quad (4)$$

где Δm – убыль массы металла за время τ , г;

S – площадь корродирующего металла, м²;

τ – время, ч;

$VT \approx 1$ – выход по току для анодного растворения металла;

M – молярная масса атома металла, г/моль;

n – число моль электронов, моль e /моль;

F – число Фарадея, равное 26,8 А·ч/моль;

Величина потери массы металла в течение определенного времени позволяет рассчитать плотность анодного тока или скорость анодного растворения (**токовый показатель** коррозии – формула 3.2):

$$i = \frac{\Delta m \cdot n \cdot F}{S \cdot \tau \cdot M} = \frac{K_m}{q_{Me}}, \quad (5)$$

где K_m – весовой показатель коррозии, г/м²·ч;

q_{Me} – электрохимический эквивалент металла, г/А·ч.

Скорость электродного процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется лимитирующей. Если стадия массопереноса является замедленной, то возникает *концентрационная* поляризация. Перенос вещества при электродных процессах может осуществляться несколькими путями: молекулярной диффузией (при наличии градиента концентрации), ионной миграцией (в электрическом поле), конвекцией (в неравномерном тепловом поле).

Диффузионная кинетика. Концентрационная поляризация. Концентрационная поляризация на катоде и аноде обусловлена замедленностью массопереноса реагентов или продуктов реакции и имеет место в большинстве практически важных процессов (восстановление кислорода, растворение металлов, образование твердой оксидной фазы или жидкой фазы). Во многих случаях возможна лишь приближенная оценка величины концентрационной поляризации. Если массоперенос вещества к поверхности электрода осуществляется за счет диффузии, концентрационная поляризация может рассматриваться как диффузионное перенапряжение η_{diff} и рассчитываться по следующей формуле:

$$\eta_{diff} = 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \left(1 \pm \frac{i}{i_{np}} \right), \quad (6)$$

где $i_{пр}$ – предельный диффузионный ток, знак «+» появляется при анодном растворении металлов, знак «-» – для процессов катодного восстановления и для анодных процессов с замедленной доставкой посредством диффузии вещества к поверхности анода.

Наибольший ток, который называют предельным диффузионным током, наблюдается когда концентрация потенциалопределяющих ионов у поверхности электрода $C \approx 0$, т. е. когда каждый приближающийся к электроду ион немедленно вступает в электрохимическую реакцию. Предельный диффузионный ток определяется по формуле:

$$i_D = K_D \cdot \frac{C_0}{\delta} \cdot n \cdot F, \quad (7)$$

где K_D – коэффициент диффузии, м²/с;

C_0 – концентрация потенциалопределяющих ионов в объеме раствора моль/м³;

δ – толщина диффузионного слоя, м.

В коррозионных процессах для анодной стадии растворения металла концентрационная поляризация наблюдается редко. В сопряженных катодных реакциях диффузионные ограничения часто имеют место.

Если самой медленной стадией электрохимического процесса является переход заряженных частиц через границу раздела фаз т. е. перенос заряда, то имеет место *замедленная стадия разряда – ионизация*. В этом случае поляризационная кривая описывается уравнением Тафеля

$$\eta = a + b \lg i, \quad (8)$$

где a , b – константы уравнения Тафеля, которые, в свою очередь, определяются по следующим соотношениям, например для катодного процесса:

$$a_K = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{a_K \cdot n \cdot F} \cdot \lg i_0, \quad (9)$$

$$b_K = -\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{a_K \cdot n \cdot F}. \quad (10)$$

Коррозионный процесс с водородной деполяризацией

Коррозию металлов, при которой катодная реакция осуществляется с выделением водорода, называют коррозией металлов с водородной деполяризацией.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией имеет место:

- при высокой активности ионов H^+ , т. е. в растворах кислот, например, кислотное растворение железа, цинка и других металлов;
- при достаточно отрицательных значениях потенциала ионизации металла, например, коррозия магния в воде или растворах солей.

На практике с такими явлениями сталкиваются при хранении и перевозке кислот, при кислотном травлении металлов, при получении кислот на стадии абсорбции.

Термодинамически протекание коррозии с выделением водорода возможно, если $E_{pa} < E_{pk}$.

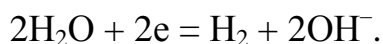
Катодный процесс выделения водорода состоит из стадий:

- массопереноса гидратированных ионов водорода к поверхности металла;

- электрохимической стадии разряда H_3O^+ и образования H_2 ;

- отвода H_2 от поверхности металла.

В щелочных растворах концентрация ионов H_3O^+ крайне мала и выделение водорода происходит за счет восстановления молекул воды:



В большинстве случаев коррозия металлов происходит в растворах с высокой концентрацией H_3O^+ и поэтому концентрационная поляризация по H_3O^+ не наблюдается.

Главными причинами катодной поляризации в большинстве случаев является замедленная стадия электрохимического разряда.

На некоторых металлах выделение H_2 сопровождается процессом наводороживания. При образовании водорода адсорбированный атом водорода $H_{адс}$ поглощается металлом и диффундирует в его объем. Атомы $H_{адс}$ скапливаются внутри полостей и вакансий кристаллической решетки и там рекомбинируются в молекулы H_2 . Давление внутри металла увеличивается и происходит разрыв сплошности металла.

Таким образом, коррозия металлов с водородной деполяризацией характеризуется :

- большой зависимостью скорости коррозии металла от рН раствора;

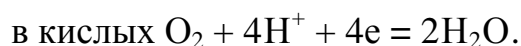
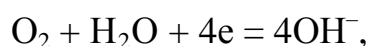
- большой зависимостью коррозионной стойкости сплавов от их природы и содержания в них катодных примесей;

- увеличением скорости коррозии во времени, что связано с ростом посторонних примесей на поверхности металла в результате его растворения;

- возможностью появления водородной хрупкости металлов.

Коррозионный процесс с кислородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, у которых катодная реакция осуществляется с участием растворенного в электролите кислорода, называются коррозией с кислородной деполяризацией. В нейтральных и щелочных растворах:



С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере или соприкасающиеся с водой и растворами солей. Это могут быть обшивка судов в речной или морской воде, оборудование охлаждающих систем химических заводов, магистральные трубопроводы и т.д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является

термодинамически наиболее вероятным и потому самым распространенным коррозионным процессом (значения $E_{p(O_2/OH^-)}$ очень положительны).

Подщелачивание прикатодного слоя может иногда служить причиной вторичного коррозионного процесса на амфотерных металлах, таких как Al, Zn, Pb, Sn. Эти металлы быстро корродируют и в кислотах и в щелочах.

Катодный процесс восстановления O_2 включает следующие последовательные стадии:

- растворение кислорода воздуха в электролите;
- перенос растворенного кислорода в объеме электролита к поверхности металла;
- ионизация кислорода;
- массоперенос ионов OH^- от металла в глубь электролита.

В большинстве случаев наиболее медленными стадиями катодного процесса являются в спокойных электролитах диффузия кислорода, а при перемешивании раствора – ионизация кислорода.

В перемешиваемом электролите перенапряжение кислорода при небольших отклонениях от равновесного потенциала находится в линейной зависимости от плотности тока. При более высоких значениях поляризации наблюдается тафелевская зависимость между E и lgi .

В неперемешиваемом электролите процесс разряда кислорода осложняется концентрационной поляризацией. Она возникает вследствие затруднения транспортировки молекул кислорода к катоду. Следствием этого является появление предельного диффузионного тока, не зависящего от потенциала.

В действительности рост потенциала не может продолжаться безгранично. При достаточном смещении потенциала в сторону отрицательных значений начнется процесс выделения водорода, который будет наложен на кислородную деполяризацию. Таким образом, общий вид поляризационной кривой в координатах $E - i$ представлен на рис.3.4. Участок ABC отвечает восстановлению O_2 . Отрезок $СКD=i_D$ – предельный диффузионный ток. Отрезок СК характеризует восстановление O_2 на предельном диффузионном токе. Участок KDF отвечает совместному процессу ионизации O_2 и выделения H_2 . Пунктиром обозначена парциальная кривая выделения H_2 .

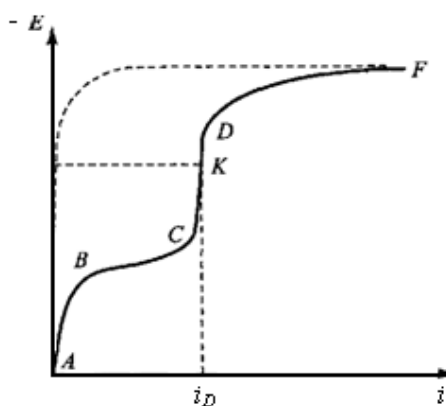


Рис. 3 Общая поляризационная кривая для процесса кислородно-водородной деполяризации

Кинетика анодных процессов

Анодные коррозионные процессы связаны с окислением корродирующего металла. На рис. 4 представлен общий вид поляризационной кривой анодного растворения металла. На приведенной кривой можно выделить следующие характерные области и точки.

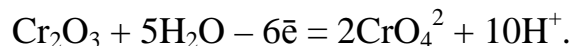
BC – область активного растворения металла, где скорость реакции подчиняется уравнению Тафеля. Анодное растворение металла в области активного растворения может протекать с участием компонентов раствора, чаще всего анионов электролита или молекул растворителя, которые могут адсорбироваться на металле. Это может приводить к отклонению кривой $E - lgi$ от обычной прямолинейной зависимости, причем адсорбция анионов может быть как стимулирующей, так и ингибирующей (замедляющей) процесс растворения.

В точке C – наблюдается отклонение кривой от уравнения Тафеля, этой точке отвечает потенциал начала пассивации $E_{нп}$. DE – область активно-пассивного состояния; точке D отвечают критический потенциал и критическая плотность тока – $E_{кр}$, $i_{кр}$.

EL – область полной пассивации. Потенциал, при котором начинается пассивация, называют потенциалом пассивации ($E_{пас}$) или Фладе-потенциалом. В этой области вопреки уравнению электрохимической кинетики скорость растворения металла снижается при сдвиге потенциала в положительную сторону, что может быть вызвано образованием оксидных или гидроксидных (пассивных) пленок.

FF' – участок питтинговой коррозии.

KM, $E_{пер}$ – область и потенциал перепассивации (транспассивации) металла, т. е. область, в которой происходит растворение пассивной пленки металла в виде ионов более высокой валентности (например, FeO_4^{2-} для Fe; CrO_4^{2-} для Cr; NiO_4^{2-} для Ni). Например, для хрома растворение пассивной пленки происходит по реакции:



MN – участок вторичной пассивации, наступающий вследствие образования пленки труднорастворимых соединений продуктов коррозии.

Дальнейшее смещение потенциала в положительную сторону может быть связано с процессом выделения кислорода. LN, $E_{O_2}^p$ – область и потенциал выделения кислорода, который может сопровождаться одновременным ростом толщины пленки металла (LI – область и потенциал анодирования металлов Al, Ti).

На металлах, не склонных к питтингообразованию и транспассивации (железо, углеродистые и низколегированные стали в разбавленной серной кислоте при 10–30°C), наблюдается кривая типа BCDELN. На хромистых и хромоникелевых сталях в растворах, содержащих активирующие ионы, на железе и углеродистых сталях в более концентрированной серной кислоте и щелочных растворах отмечается образование питтинга. Межкристаллитная коррозия может наблюдаться на сталях (типа X18H10) после их отпуска, на что указывает увеличение тока начала пассивации и смещение в положительную область потенциала полной пассивации. При этом чаще всего происходит увеличение тока полной пассивации (пунктирная линия). Изменение характера анодной кривой пассивации объясняется обеднением межкристаллитных границ хромом, что, как известно, понижает склонность металла к пассивации.

Коррозионные диаграммы

Отдельно полученные анодные и катодные поляризационные кривые еще не описывают скорость коррозионного процесса, которая определяется скоростью протекания самой медленной, лимитирующей стадии. Эту стадию называют контролирующим фактором. Для его определения наибольшее распространение получил графический метод. По этому методу анализ коррозионных систем принято проводить с помощью диаграмм Эванса, на которых графически отражена кинетика анодной и катодной реакций. На этих диаграммах значение потенциала откладывается по ординате, а по оси абсцисс откладывают величины и анодного, и катодного токов, вне зависимости от того, что они имеют противоположенное направление (рис. 5).

Вверх по ординате откладывают отрицательные значения потенциала. Отмечают равновесные значения анода и катода E_{pa} и E_{pk} , $E_{O_2}^p$ и снимают анодную и катодную поляризационные кривые. Точка пересечения этих

кривых указывает на максимальную плотность тока коррозии i_{\max} , который соответствует потенциалу коррозии $E_{\text{кор}}$.

По диаграмме определяют поляризацию анода и катода ΔE_a , ΔE_k .

Коррозионные диаграммы позволяют определить тормозящий (контролирующий) фактор процесса коррозии. Это очень важно **при выборе метода** защиты от коррозии, так как, как правило, наиболее эффективно воздействовать на лимитирующую стадию процесса.

Если $\Delta E_a \gg |\Delta E_k|$, то коррозия протекает с анодным торможением, если $|\Delta E_k| \gg \Delta E_a$, то коррозия протекает с катодным контролем. Если $|\Delta E_k| \approx \Delta E_a$ – имеет место смешанный контроль.

Н.Д. Томашов определил, что в практических условиях встречаются шесть основных случаев контроля коррозии, которые представлены на рис. 5.

Катодный контроль $|\Delta E_k| \gg \Delta E_a$:

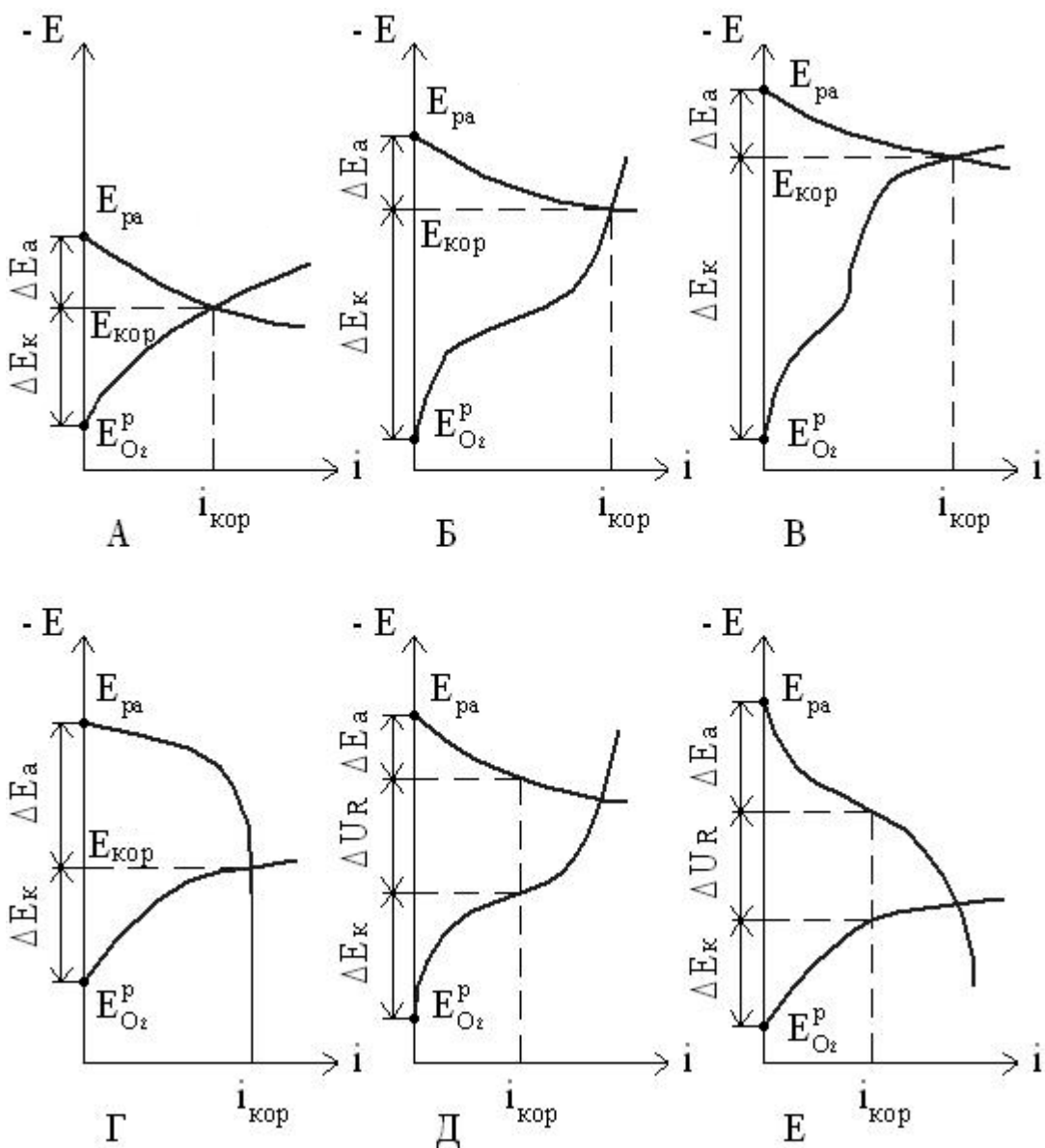


Рис. 5. Виды контроля коррозионного процесса

А. Тормозящий фактор – трудность реакции восстановления молекул O_2 . Встречается в нейтральных перемешиваемых растворах при хорошем подводе кислорода к поверхности корродирующего металла.

Б. Тормозящий фактор – диффузия кислорода. Наблюдается при коррозии железа, цинка в неперемешиваемых нейтральных растворах.

В. Лимитирующий фактор – трудность реакции разряда ионов водорода. Характерна для процесса коррозии железа и цинка в кислых растворах, магния и его сплавов в нейтральных растворах.

Г. Смешанный катодно-анодный контроль $|\Delta E_k| \approx \Delta E_a$. Диаграмма характерна для коррозии железа, сталей, алюминия и других металлов в пассивном состоянии.

Д. Смешанный катодно-омический контроль $|\Delta E_k| \approx \Delta U_R > \Delta E_a$, $R \neq 0$. Коррозия протекает в среде с низкой электропроводностью. Например, коррозия подземных трубопроводов.

Е. Смешанный катодно-анодно-омический контроль $|\Delta E_k| \approx \Delta E_a \approx \Delta U_R$, $R \neq 0$. Наблюдается этот вид контроля при легком доступе кислорода для металлов, склонных к пассивации при большом омическом сопротивлении электролита, например, при атмосферной коррозии сталей под тонкой пленкой влаги.