



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Электрохимическая коррозия металлов



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Определение

Электрохимической коррозией
называется **самопроизвольный**
процесс разрушения металлов под
действием **электролитов**, при
котором окисление металла и
восстановление окислителя
протекают в виде **двух**
сопряженных электрохимических
реакций



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Распространенность электрохимической коррозии

Электролит – любая электропроводящая жидкость.

В строительной практике это **вода и любые водные растворы и взвеси** (кислоты, щелочи, растворы солей, грунт и т.д.)

Чтобы узнать есть ли электрохимическая коррозия - нужно ответить на вопрос: есть ли электролит на поверхности металла в рассматриваемых условиях.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Распространенность электрохимической коррозии

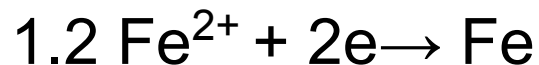
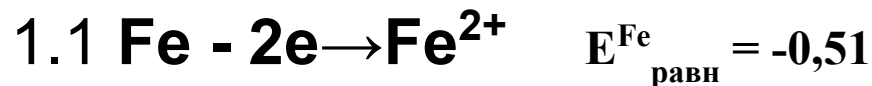
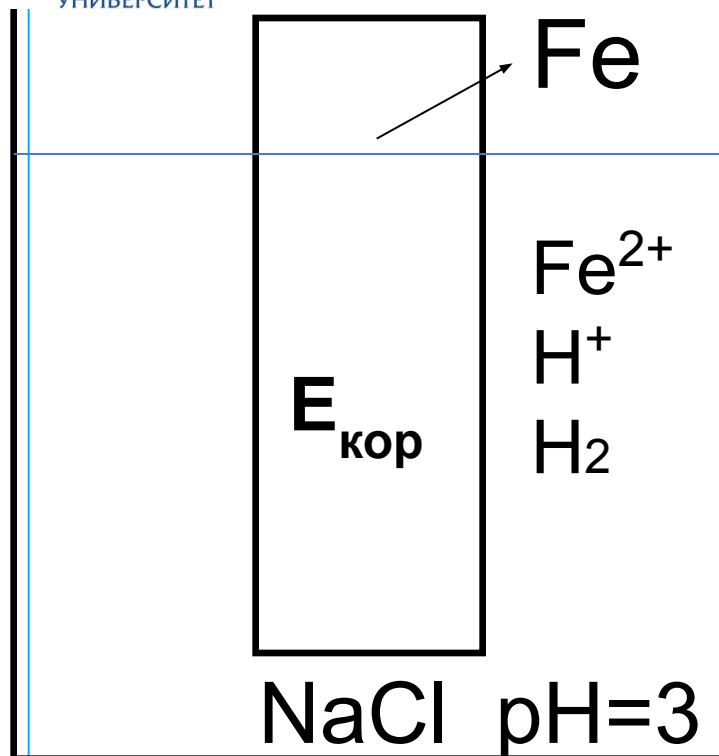
Электрохимическая коррозия встречается **повсеместно** (атмосферная, подводная, грунтовая коррозии).

Возникает вопрос: как возникают на поверхности металла две электрохимические реакции?

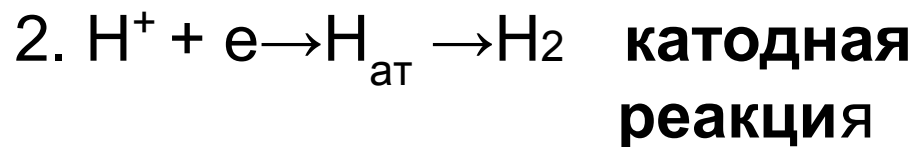
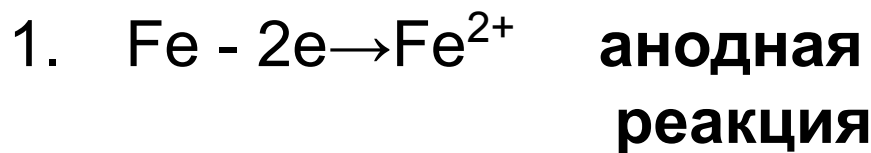


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Возникновение электрохимической коррозии



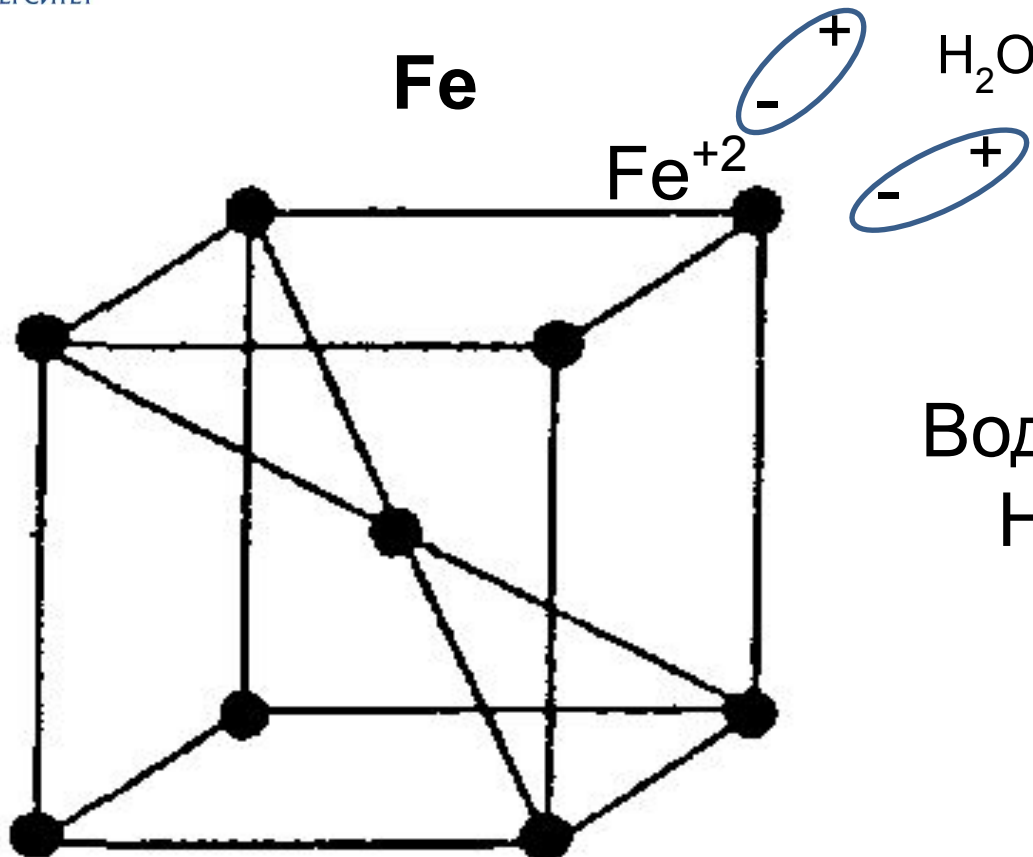
E_{кор} = -0,28 В





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Взаимодействие поверхностных ионов железа с водой



Вода- это диполь
НОН (Н⁺ОН⁻)

В NaCl присутствуют следующие частицы: Na⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻, H₂O (НОН), O₂



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Потенциал коррозии

$E_{\text{кор}}$ – потенциал коррозии,
образующийся за счёт
одновременного протекания на нём
двух электрохимических реакций
очень важное понятие
электрохимической коррозии.
Он может быть легко измерен.
И его можно изменить, тем самым
изменяя скорость коррозии.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Условия возникновения и протекания электрохимической коррозии

Коррозионный потенциал возникает всегда когда выполняется термодинамическое условие электрохимической коррозии

Термодинамическое условие: потенциал корродирующего металла должен быть меньше потенциала хотя бы одного окислителя, присутствующего в коррозионной среде

$$E_{\text{Me}}^{\text{равн}} < E_{\text{Ox}}^{\text{равн}}$$

Коррозионный потенциал довольно постоянен, что происходит за счет того что выполняется условие стационарности электрохимической коррозии.

Условие стационарности коррозии: скорости анодной и катодной реакции коррозионного процесса равны:

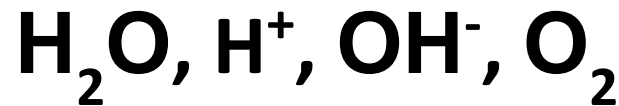


Термодинамика электрохимической коррозии

- Насколько часто выполняется термодинамическое условие электрохимической коррозии?

$$E_{\text{равн}}^{\text{Me}} < E_{\text{равн}}^{\text{Ox}}$$

В обычной воде есть следующие виды молекул и ионов:



окислителями могут быть: H_2O (НОН), H^+ ,

$$E_{\text{равн}}^{\text{H}_2} = -0,06 \text{ рН};$$

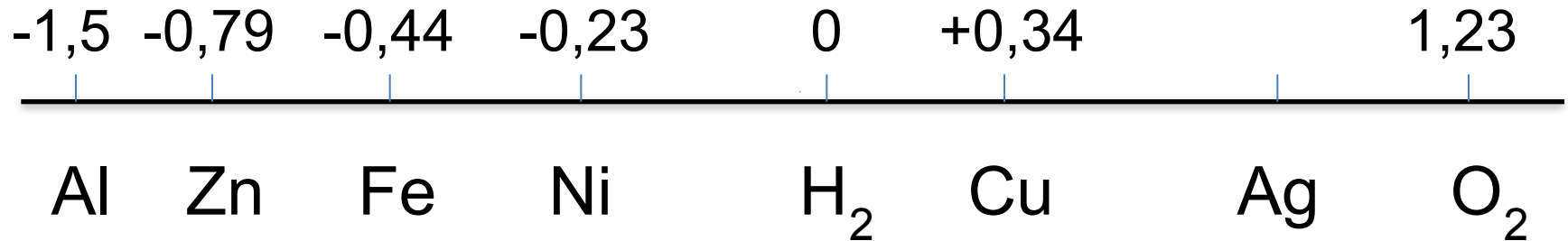
и растворенный в электролите O_2 ,

$$E_{\text{равн}}^{\text{O}_2} = 1.23 - 0,06 \text{ рН}$$



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Ряд напряжений



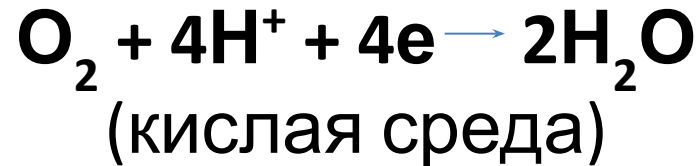
Если посмотреть ряд напряжений, то можно сделать вывод, что **все металлы** за исключением золота должны окисляться растворенным в электролите **кислородом**. А железо и его сплавы могут корродировать, как под действием **ионов водорода или воды**, так и под действием **растворенного кислорода**.



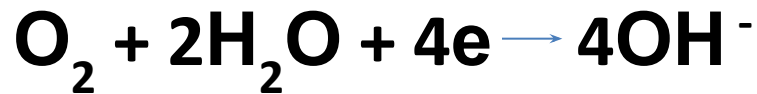
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Окислители, вызывающие электрохимическую коррозию

Растворенный в электролите кислород самый
распространенный окислитель



или



(нейтральная или щелочная среда)

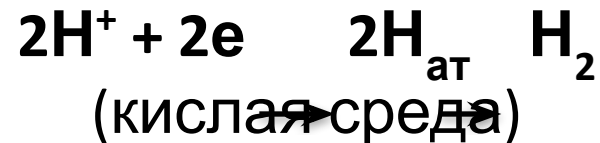
Коррозия под действием растворенного
кислорода называется **коррозия с
кислородной деполяризацией**



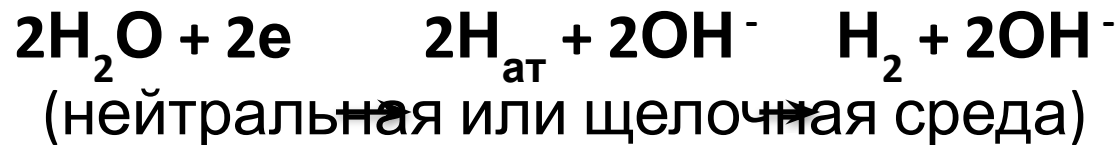
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Окислители, вызывающие электрохимическую коррозию

Ион водорода или вода также могут вызывать
электрохимическую коррозию



или



Коррозия под действием ионов водорода или воды,
сопровождающаяся выделением молекулярного
водорода называется **коррозия с водородной
деполяризацией**.

Для **сплавов железа** наблюдается в кислых
коррозионных средах с **pH < 3-4**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анодные реакции электрохимической коррозии





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Опасность электрохимической коррозии

Наиболее **опасен** для практики случай, когда получаются растворимые продукты коррозии

- ***Гидратированные катионы***
- ***Сложные анионы металла***
- ***Комплексные соединения***

*Растворяясь в электролите, они **не влияют** на скорость коррозии и она всегда остается опасной.*



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Опасность электрохимической коррозии

Если в результате анодной реакции коррозионного процесса получаются **нерастворимые** продукты коррозии:

- **оксиды,**
- **гидроксиды,**
- **трудностворимые соли,**

то такие продукты обычно **снижают** скорость коррозии во времени, и тем в большей степени, чем выше степень упорядоченности (плотности) получаемых продуктов коррозии.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Зависимость скорости коррозии от вида и упорядоченности продуктов коррозии

- Если продукты коррозии получаются рыхлые **не упорядоченные** (например, ржавчина на железе), то такие продукты мало тормозят скорость коррозии и она остается **опасной**.
- Если продукты коррозии получаются **упорядоченные**, плотные (например, на сплавах алюминия при атмосферной коррозии), то металл перестает корродировать, металл пассивировался, коррозия **не опасна**.
- В практике часто получают растворимые или неупорядоченные продукты коррозии, поэтому электрохимическая коррозия опасна при **любой T**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Пассивность металлов

- Состояние повышенной коррозионной стойкости металла, вызванное торможением анодного процесса за счет образования упорядоченных оксидных, гидроксидных и солевых пленок называется **пассивностью**.

Примеры пассивных металлов: титан в кислотах; медь, алюминий, цинк – атмосферная коррозия.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Локальный характер протекания электрохимической коррозии

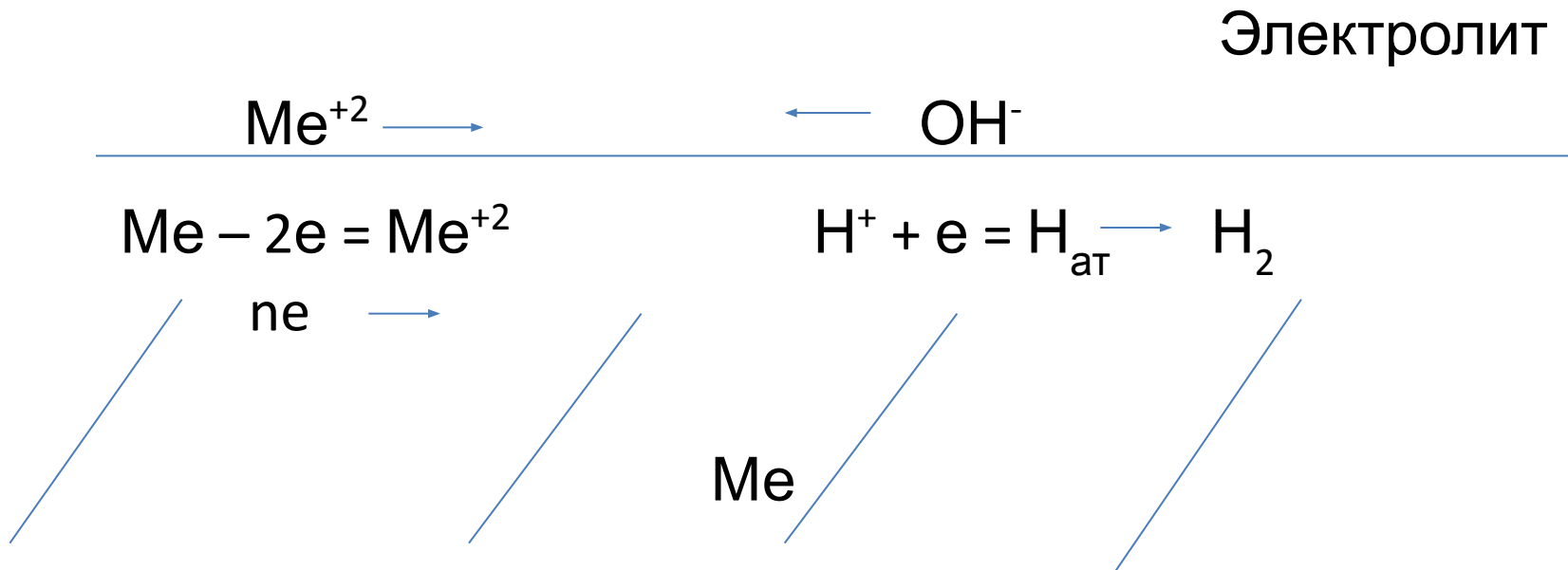
- Электрохимическая коррозия чаще всего протекает **локально**, т.е. анодная и катодная реакции коррозионного процесса протекают на разных участках корродирующего Me.
- Причин локальности много: **неоднородность металла**;
- неоднородность **коррозионной среды**;
- неоднородность **физических условий** на металле и т.д.
- Отсюда много видов **локальной** коррозии: язвенная, питтинговая (точечная), коррозия пятнами, межкристаллитная, коррозионное растрескивание и т.д.).
- **Локальные формы коррозии более опасны**, т.к. металл быстрее выходит из строя.
- При локальном характере коррозии ее скорость зависит от электропроводности коррозионной среды.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Локальное протекание электрохимической коррозии

При локальной коррозии в металле и электролите возникают локальные токи. Их протекание зависит от электропроводности коррозионной среды.





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Основные особенности электрохимической коррозии

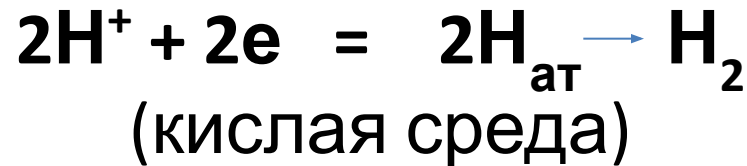
- *Возникает всегда, когда на поверхности металла появляется **электролит**;*
- *Протекает в виде **двух сопряженных электрохимических реакций**;*
- *На поверхности корродирующего металла появляется **потенциал коррозии**;*
- *Электрохимическая коррозия часто идет **локально**, локальные формы коррозии опаснее общей;*
- *Электрохимическая коррозия зависит от **электропроводности** коррозионной среды;*
- *Опасна при **любой температуре**.*



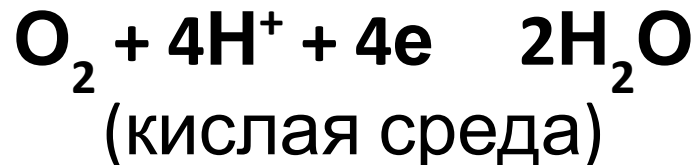
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Окислители, вызывающие коррозию в строительной практике

В строительной практике электрохимическая коррозия чаще всего протекает по действию двух окислителей **иона водорода или воды:**



И растворенного в электролите **кислорода**





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Особенности коррозии с водородной деполяризацией

1. Сопровождается выделением атомарного водорода $H_{ат}$, который проникая вглубь металла, вызывает его **наводороживание**. Что в свою очередь ухудшает механические и технологические свойства металла: металл становится более **хрупким и плохо сваривается**.
2. Коррозия с водородной деполяризацией сопровождается выделением **молекулярного водорода (H_2)**, который отрывает защитные покрытия (лакокрасочные, битумные, полимерные), что усугубляет коррозию.
3. Если есть коррозия с водородной деполяризацией, то одновременно есть и коррозия с кислородной деполяризацией.

Вывод: коррозия с водородной деполяризацией **очень опасна** для строительной практики и ее нужно исключать, т.е строительные конструкции не должны контактировать с растворами с **pH<3-4**.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Особенности коррозии с кислородной деполяризацией

- Растворимость кислорода в электролитах **не велика**, поэтому диффузия его к корродирующему металлу идет **медленно** и коррозия также идет **медленно**.
- При коррозии с кислородной деполяризацией диффузия к различным точкам корродирующего металла идет **не одинаково**. Возникают **аэрационные пары**
- В результате и возникновения аэрационных пар коррозия протекает **локально**.
- В большей степени корродируют участки с **плохой диффузией кислорода**.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Возникновение аэрационной пары

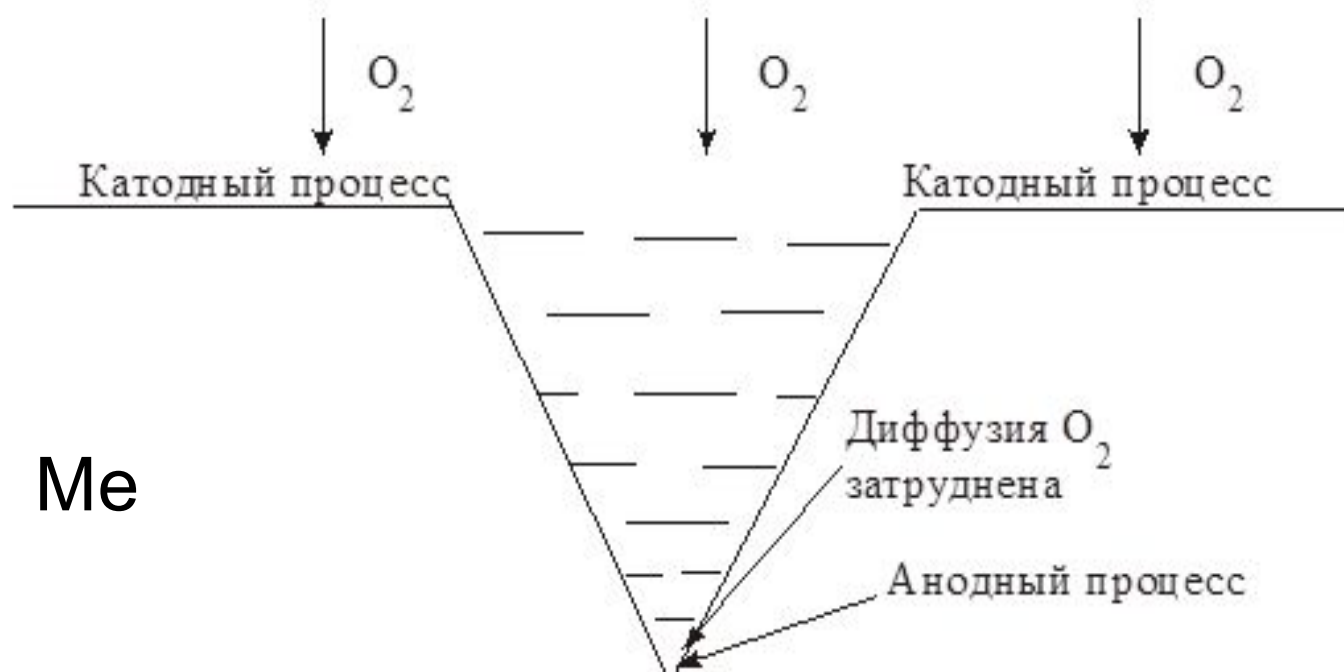


Рис. Щелевая коррозия



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анализ коррозионной ситуации

Чтобы проанализировать коррозионную ситуацию и оценить опасность коррозии необходимо выяснить:

- 1. Какие **катодные реакции** идут на поверхности металла при коррозии, т.е. какие окислители её вызывают.*
- 2. По какому пути идёт **анодная реакция** коррозионного процесса, т.е. какие продукты коррозии получаются: растворимые, нерастворимые, упорядоченные, неупорядоченные;*



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анализ коррозионной ситуации

- Исходя из состава коррозионной среды прежде всего определяется, какие окислители в ней присутствуют. Их как минимум два: ионы водорода(H^+) и растворённый в коррозионной среде кислород(O_2).
- Далее с помощью электрода сравнения и вольтметра измеряют **потенциал коррозии** ($E_{кор}$) металла в исследуемой коррозионной среде.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Определение вида окислителя, вызывающего электрохимическую коррозию

Далее необходимо сравнить стационарный потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$) с равновесными потенциалами этих окислителей ($E^{\text{ох}}_{\text{равн}}$). Если выполняется соотношение

$$E_{\text{кор}} < E^{\text{ох}}_{\text{равн}},$$

То данный окислитель участвует в процессе коррозии.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Равновесные потенциалы двух главных окислителей, вызывающих электрохимическую коррозию

Равновесные потенциалы окислителей (H^+ и O_2) при **известном рН** коррозионной среды рассчитываются по уравнениям:

$$E_{\text{равн}}^{\text{H}^2} = -0,06\text{pH};$$

$$E_{\text{равн}}^{\text{O}_2} = 1,23 - 0,06\text{pH}$$



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Определение вида окислителя, вызывающего электрохимическую коррозию

Пример: Если потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ равен -0,2 В, а рН среды разная (2, 7, 12) то равновесные потенциалы окислителей будут следующие:

$$\begin{array}{l} \text{pH}=2, \quad E_{\text{равн}}^{\text{H}2} = -0,12\text{В}, \quad E_{\text{равн}}^{\text{O}2} = 1,11\text{В} \\ \text{pH}=7 \quad E_{\text{равн}}^{\text{H}2} = -0,42\text{В}, \quad E_{\text{равн}}^{\text{O}2} = 0,81\text{В} \\ \text{pH}=12 \quad E_{\text{равн}}^{\text{H}2} = -0,72\text{В}, \quad E_{\text{равн}}^{\text{O}2} = 0,51\text{В} \end{array}$$

Проверяем неравенство $E_{\text{кор}} < E_{\text{равн}}^{\text{O}2}$ и видим, что при рН=2 коррозия протекает под действием **обоих** окислителей, а при рН=7, и рН=12 в коррозионном процессе участвует только **один** окислитель O_2



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Определение пути анодной реакции коррозионного процесса

- Для определения пути реакции коррозионного процесса нужно знать **состав** коррозионной среды.
- Если в составе коррозионной среды есть **комплексообразователи**, то анодная реакция идет с получением комплексов. Они, обычно, растворимые вещества и коррозия опасна.
- Если в коррозионной среде нет комплексообразователей, но есть **анионы**, способные давать с корродирующим металлом **труднорастворимую соль**, то именно она и получается при протекании анодного процесса. А для того, что бы сделать вывод об опасности коррозии необходимо знать насколько упорядоченна эта соль. (литературные данные).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

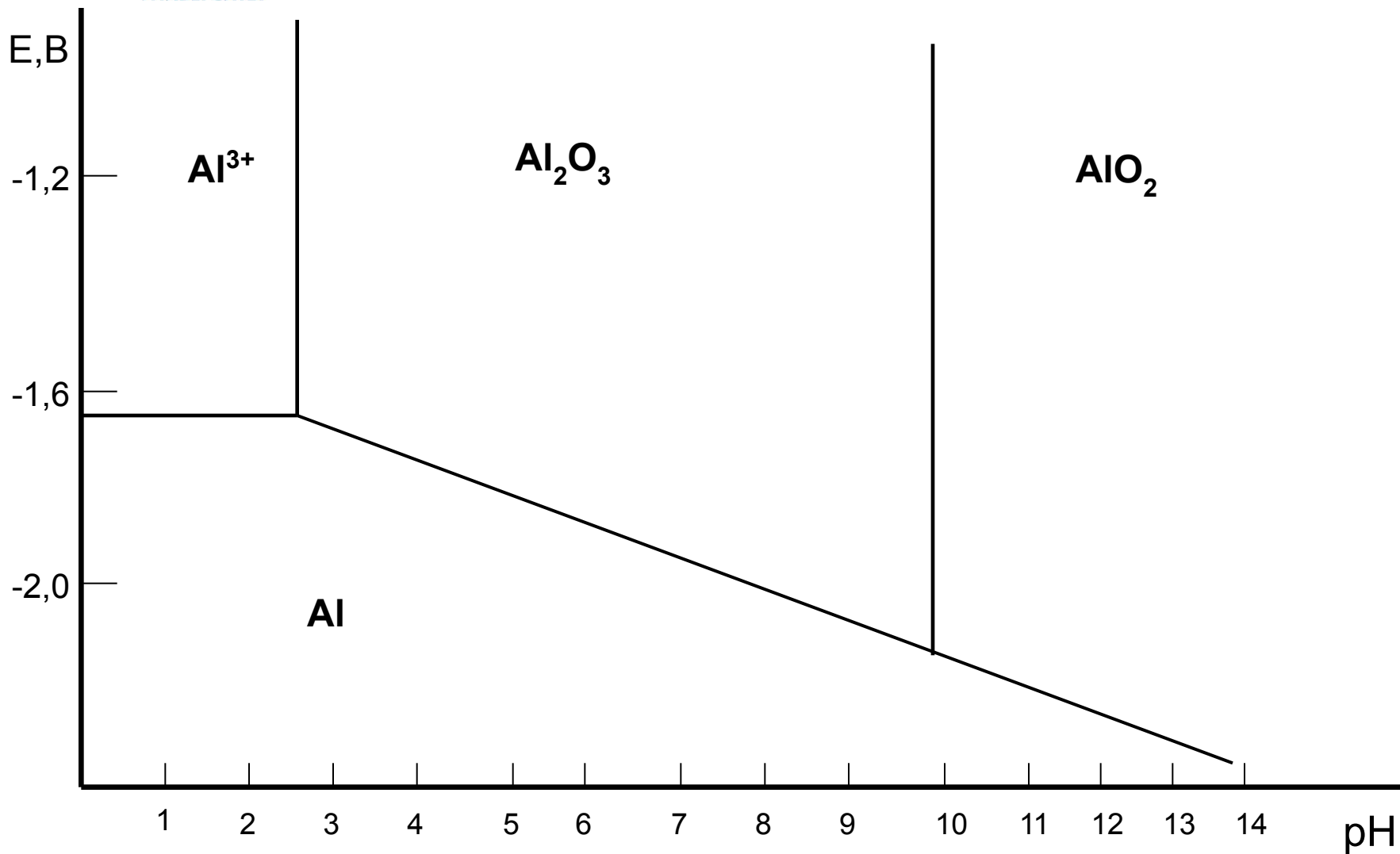
Определение характера анодной реакции и вида продуктов коррозии

- Если в коррозионной среде **нет комплексообразователей**, и **анионов**, способных образовывать с корродирующим металлом труднорастворимую соль, то тогда нужно обратиться к **диаграмме Пурбе** для корродирующего металла (обширная сводка диаграмм Пурбе есть в «Справочнике химика, том 3).
- На следующих слайдах представлены упрощенные диаграммы Пурбе для алюминия и железа.
- Для того, чтобы определить какое вещество получается в результате анодной реакции коррозии по диаграмме Пурбе нужно знать **потенциал коррозии** и **pH коррозионной среды**.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Диаграмма Пурбе для алюминия



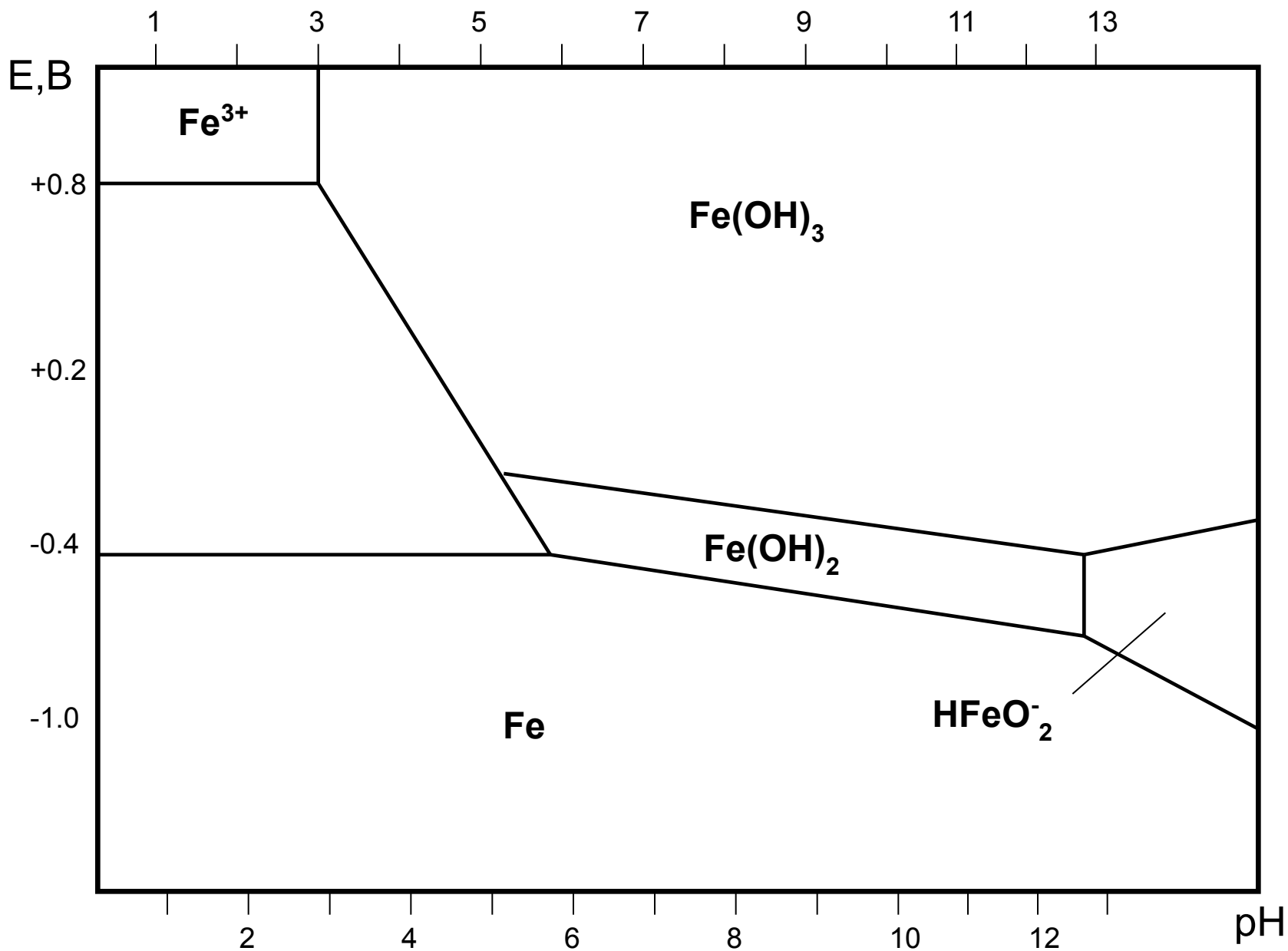


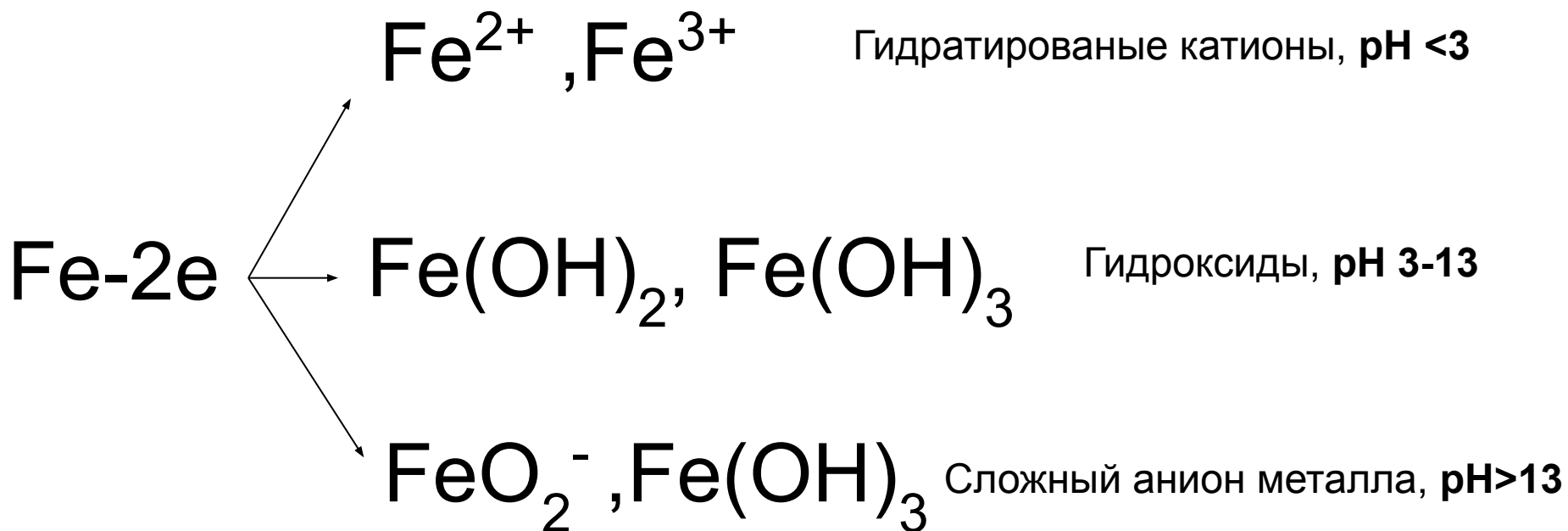
Рис. 1.2 Диаграмма Пурбе для железа



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анализ коррозионной ситуации

Пример: В растворах Na_2SO_4 железо согласно диаграммы Пурбе в зависимости от pH корродирует с образованием:



И, сл-но, железо с учетом **растворимости и упорядоченности** продуктов коррозии будет устойчиво только в растворах Na_2SO_4 с pH = **11,5-13**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Поведение железа в условиях электрохимической коррозии

Анализ коррозионного процесса для **углеродистых и низколегированных сталей** в средах с различным pH показывает:

- При **pH < 3** железо корродирует под действием двух окислителей **H⁺** и **O₂**, продуктами коррозии являются растворимые катионы **Fe²⁺**, **Fe³⁺**, и коррозия **очень опасна** и тем опасней, чем выше кислотность коррозионной среды.
- В диапазоне **pH 3-11,5** железо корродирует под действием только **O₂**, продуктами коррозии являются смесь гидроксидов **Fe(OH)₂**, **Fe(OH)₃**, причем они получаются в виде ржавчины, т.е. неупорядоченные, неплотные. Защитное действие ржавчины плохое и коррозия остается высокой по скорости и опасной.



Поведение железа в условиях электрохимической коррозии

- В диапазоне **pH 11,5-13** железо корродирует под действием только **O₂**, продуктами коррозии также являются смесь гидроксидов **Fe(OH)₂**, **Fe(OH)₃**, но эти гидроксиды получаются **упорядоченные, плотные**. В результате чего железо **пассивируется** и не корродирует. Его можно не защищать.
- При **pH > 13** железо корродирует с образованием упорядоченных гидроксидов **Fe(OH)₂**, **Fe(OH)₃** и одновременно растворимых анионов **HFeO₂⁻**, в результате чего скорость коррозии в концентрированных щелочах повышается.
- Графически изменение скорости коррозии железа от pH коррозионной среды представлено на следующем слайде



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Поведение железа в условиях электрохимической коррозии

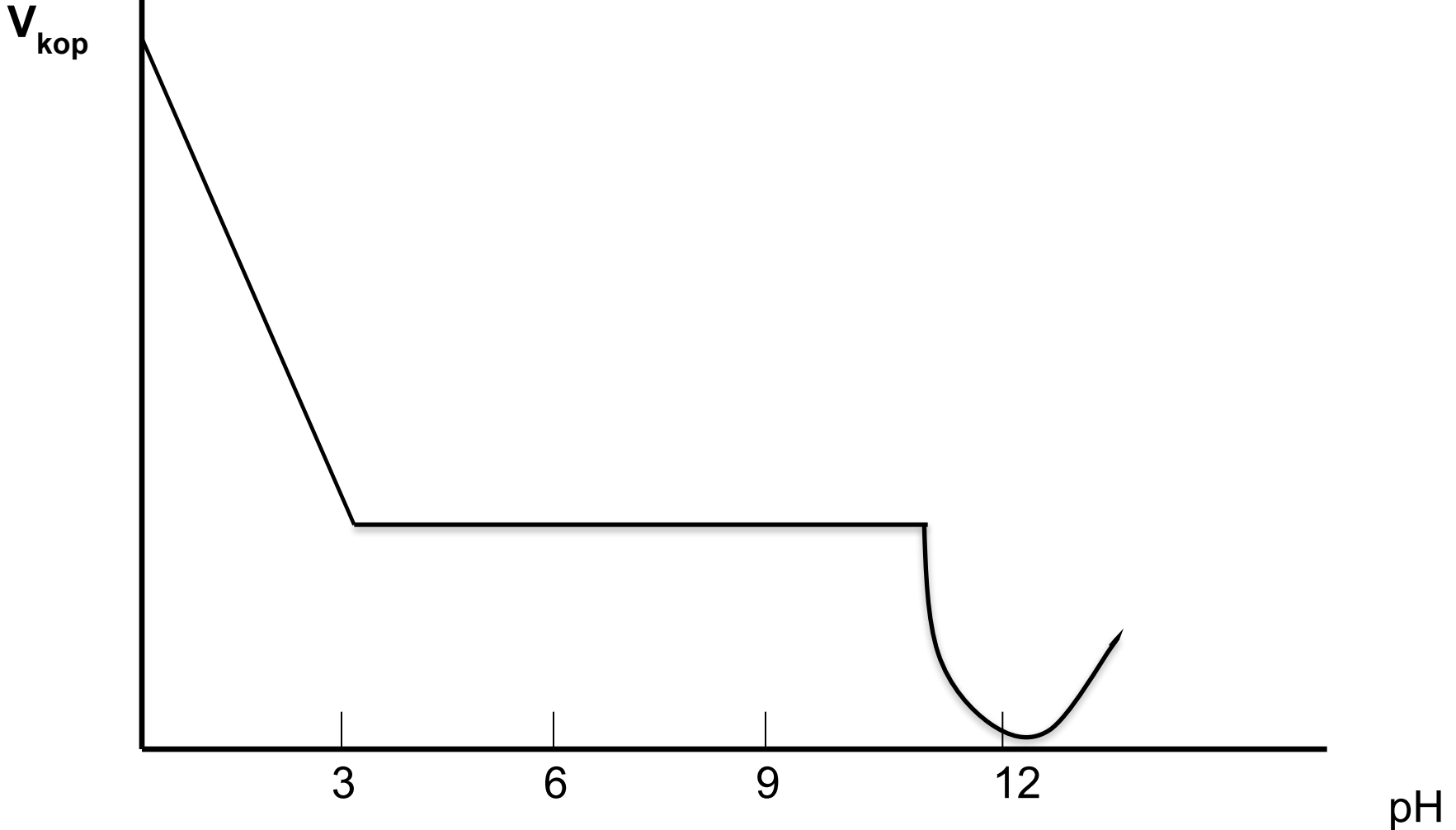


Рис. 1.3 Зависимость скорости коррозии железа от pH среды



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Поведение железа и его сплавов в условиях электрохимической коррозии

Вывод:

- **Железо, углеродистые и низколегированные стали в условиях электрохимической коррозии необходимо защищать во всех средах, кроме слабощелочных с рН от 11,5 до 13.**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Коррозия металлов в контакте

- В реальной практике конструкции часто выполняются из **двух** или нескольких металлов. В этом случае возникает так называемая **контактная коррозия**.
- В этом случае на поверхности корродирующей конструкции устанавливается единый потенциал коррозии, лежащий между коррозионными потенциалами отдельных металлов.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Контактная коррозия

- Т.е. при контактной коррозии потенциал более **отрицательного** металла сдвигается в **положительном** направлении и скорость коррозии его **увеличивается**.
- А потенциал коррозии более **положительного** металла сдвигается в **отрицательном** направлении, скорость коррозии его **уменьшается** или он совсем **перестает корродировать**.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Коррозия металлов в контакте

- Ответы на эти вопросы дает **ГОСТ 9.005–72 ЕСЗКС «Допустимые и недопустимые контакты металлов»**. Согласно этому ГОСТ, все конструкционные металлы делятся на 16 групп при атмосферной коррозии и на 11 групп при подводной коррозии. В ГОСТ 9.005–72 указано, контакт между какими группами металлов является недопустимым, ограниченно допустимым и допустимым в этих коррозионных средах.
- При необходимости использовать в конструкциях недопустимый контакт нужно предусмотреть методы защиты от контактной коррозии, также регламентируемые ГОСТ 9.005–72.