

# Коррозия и защита металлов от коррозии



Лихачев Владислав Александрович, к.х.н.,  
доцент



## Катодные процессы электрохимической коррозии

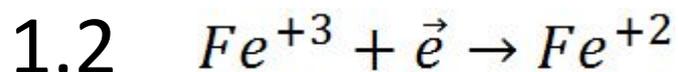
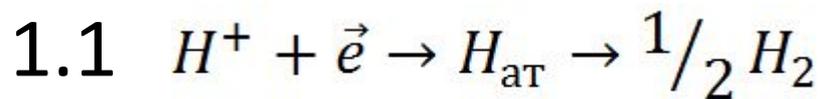
- Электрохимическая коррозия состоит из двух сопряженных электрохимических реакций: **катодной и анодной**. В целом скорость коррозии будет определяться скоростью протекания и той и другой реакции. Рассмотрим более подробно особенности протекания катодной реакции коррозионного процесса.
- Электрохимическая коррозия может вызываться большим количеством окислителей, которые могут присутствовать в электролите (в коррозионной среде).
- Все окислители можно разделить на 5 групп:



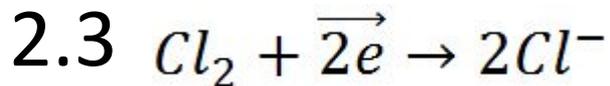
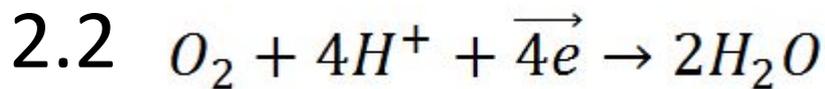
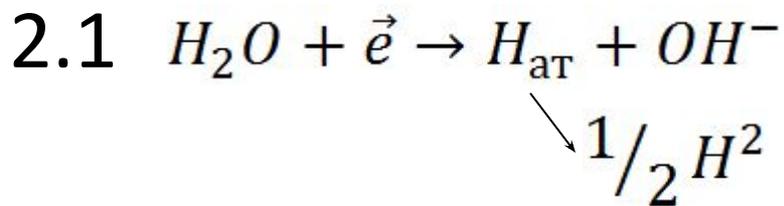
ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Катодные процессы электрохимической коррозии

## 1) Катионы



## 2) Молекулы

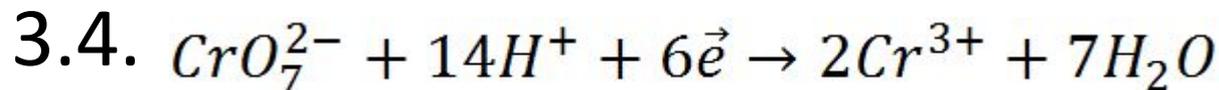
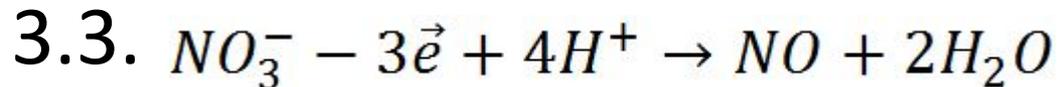
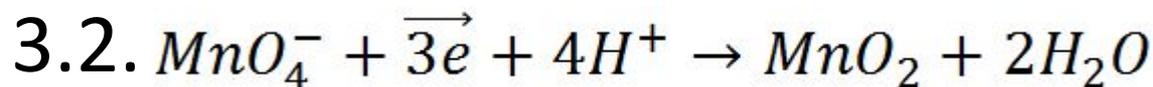
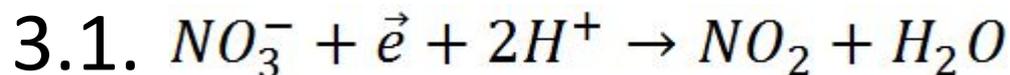




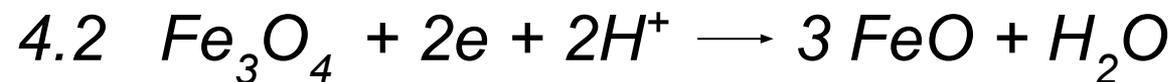
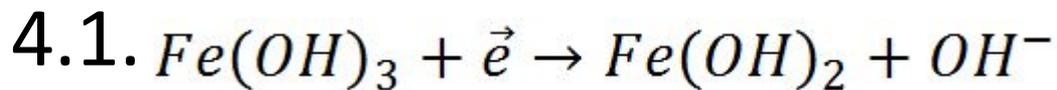
ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Катодные процессы электрохимической коррозии

### 3) Анионы



### 4) Оксиды и гидроксиды



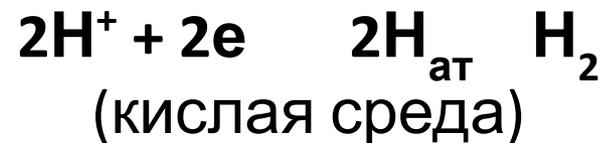




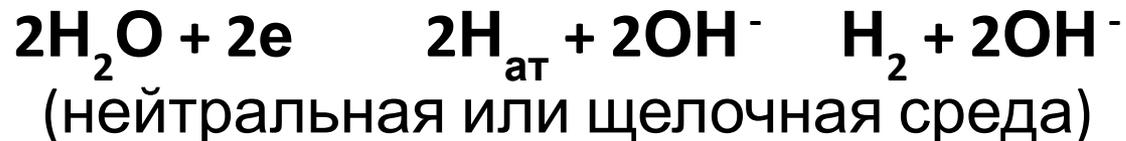
## Окислители, вызывающие электрохимическую коррозию

В любых водных растворах всегда присутствуют ионы водорода или не диссоциированные молекулы воды.

Ионы водорода или молекулы воды являются окислителями и могут вызывать электрохимическую коррозию, при этом катодная реакция электрохимической коррозии идет:



→ или →



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



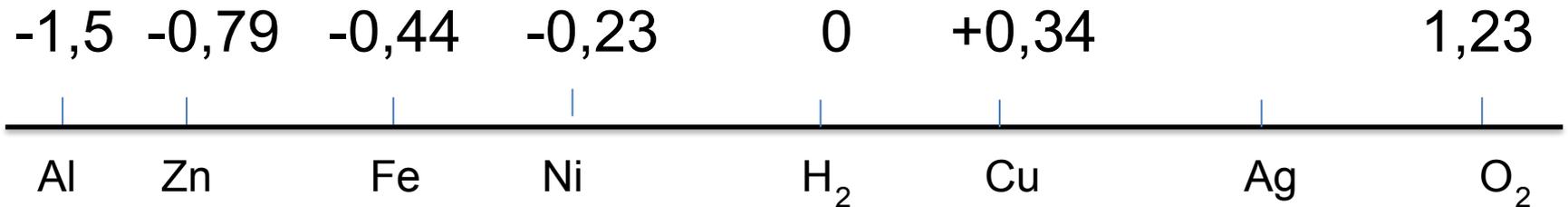
ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Термодинамика коррозии с водородной деполяризацией

Коррозия возможна, если выполняется термодинамическое ее условие:

$$E_{\text{равн}}^{\text{Me}} < E_{\text{равн}}^{\text{H}_2}$$

Грубая проверка может быть осуществлена с помощью ряда напряжений, в котором приводится стандартный водородный потенциал.



Согласно ряду напряжений, металлы, стоящие левее водорода, могут корродировать по коррозии с водородной деполяризацией, а стоящие справа нет.

Более корректно термодинамическое условие коррозии с водородной деполяризацией делать, учитывая зависимость  $\epsilon_{\text{равн}}^{\text{H}_2}$  от pH коррозионной среды.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Термодинамика коррозии с водородной деполяризацией

Для уравнения  $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$\varepsilon_{\text{равн}}^{\text{H}_2} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$\varepsilon_{\text{равн}}^{\text{H}_2}$  - Зависит от концентрации ионов водорода и давления водорода в газовой фазе

| $p_{\text{H}_2}$                                  | 0      | 7      | 14     |
|---|--------|--------|--------|
| $5,1 \text{ кН/м}^2 (5 \cdot 10^{-7} \text{ ат})$ | +0,186 | -0,228 | -0,641 |
| $101 \text{ кН/м}^2 (1 \text{ ат})$               | 0      | -0,414 | -0,828 |

Как видно из таблицы зависимость равновесного потенциала водородного электрода от давления водорода в газовой фазе не велика и максимально составляет 0.186 В

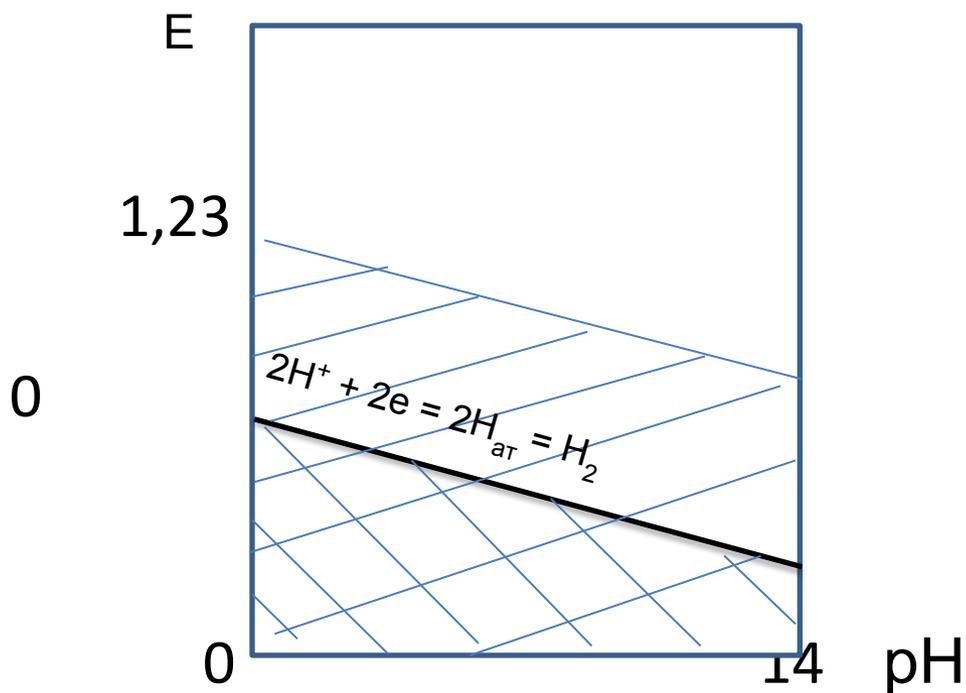
Более **существенной** оказывается зависимость равновесного потенциала водородного электрода от pH. Это отражается в диаграмме устойчивости воды.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Коррозия с водородной деполяризацией

На диаграмме устойчивости воды зона коррозии с водородной деполяризацией будет ниже линии равновесного водородного электрода  $E_{\text{равн}}^{\text{Me}} < E_{\text{равн}}^{\text{H}_2}$ , где





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Термодинамика коррозии с водородной деполяризацией

- Анализируя предыдущий график можно сделать вывод:
- Активные металлы с высоким отрицательным потенциалом, включая железо ( $\mathcal{E}^0 = - 0,44 \text{ В}$ ), могут подвергаться коррозии с водородной деполяризацией в средах с любым рН;
- Отрицательные металлы, начиная с кадмия ( $\mathcal{E}^0 = - 0,40 \text{ В}$  до 0) могут подвергаться коррозии с водородной деполяризацией только в кислых средах.
- Металлы с положительным равновесным потенциалом не могут подвергаться коррозии с водородной деполяризацией ни в каких средах.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

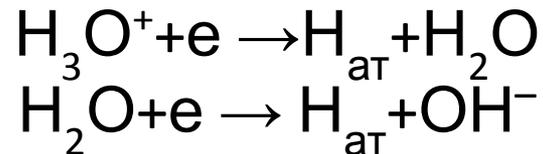
## Кинетика коррозии с водородной деполяризацией

Чтобы определить от каких факторов зависит скорость протекания катодной реакции коррозионного процесса при коррозии с водородной деполяризацией. Необходимо рассмотреть стадийность этой реакции:

Катодный процесс коррозии с водородной деполяризацией состоит из следующих стадий:

1. **Диффузия** гидратированных ионов водорода или молекул воды к поверхности корродирующего металла.

2. **Разряд** водородных ионов или молекул воды:





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Стадийность катодной реакции выделения водорода

## 3. Молизация водорода:

### 3.1 Электрохимическая десорбция:



### 3.2 Рекомбинация:



### 3.3 Эмиссия

## 4. Отвод водорода в газовую фазу.



## Стадийность катодной реакции выделения водорода

- Первая стадия диффузия замедлена быть не может в связи с аномальной подвижностью ионов водорода и большим количеством воды.
- В реальных условиях коррозии наиболее часто замедленными стадиями являются: разряд, электрохимическая десорбция и отвод пузырьков в газовую фазу.
- Возможность замедленной стадии рекомбинации при рассмотрении коррозионных процессов можно не учитывать, так как рекомбинационная теория водородного перенапряжения справедлива, в основном, для благородных металлов (Pt, Pd, Ro), термодинамически не способных к коррозии с водородной деполяризацией.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Скорость выделения водорода

Согласно теории замедленного разряда скорость выделения водорода определяется уравнением:

$$i_{H_2} = K \cdot a_{H_3O^+} \cdot e^{-\frac{F}{RT}\varphi'} \cdot e^{-\frac{\alpha F}{RT}(\varepsilon_{кор} - \varphi')}$$

Где  $K$  – константа скорости реакции,

$a$  – активность ионов гидроксония,

$$\varepsilon_{кор} = \varepsilon_{равн}^{H_2} + \eta$$

Где  $\eta$  – перенапряжение выделения водорода.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Скорость выделения водорода

Анализируя вышеприведенное уравнение можно сделать вывод, что скорость катодного процесса выделения водорода зависит:

1. от константы скорости этой реакции, которая в свою очередь зависит от природы металла и от температуры.
2. от pH коррозионной среды.
3. От величины потенциала диффузной части двойного слоя, которая зависит от концентрации всех ионов в коррозионной среде и наличия в ней ПАВ.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Факторы, влияющие на скорость выделения водорода.

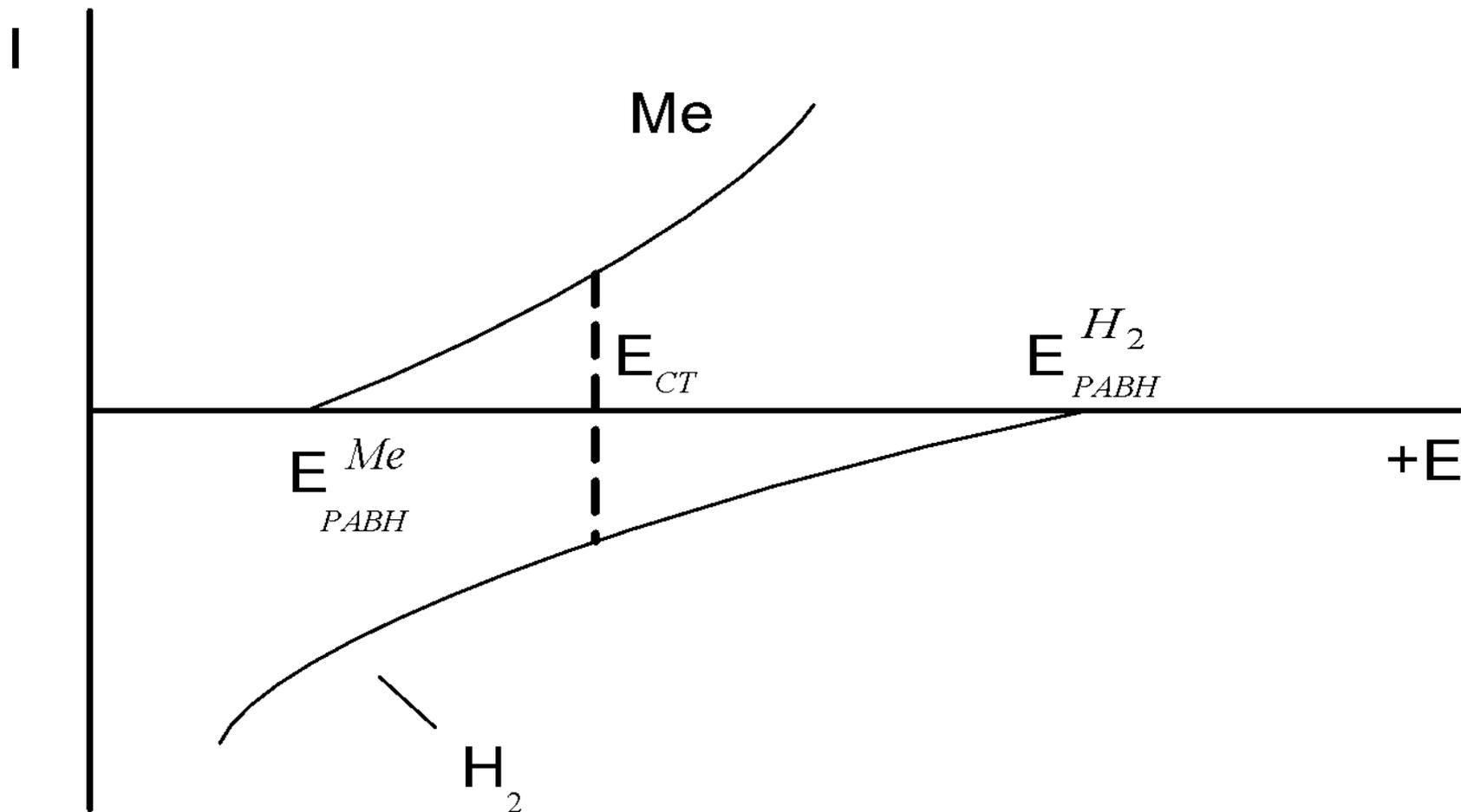
- 4. От величины перенапряжения выделения водорода, которое зависит от природы металла и наличия в нем примесей других металлов. (Пример: чистый цинк плохо растворяется в соляной кислоте, так как перенапряжение реакции выделения водорода на цинке велико. Но если цинк загрязнен примесью меди реакция выделения водорода резко усиливается.)
- 5. Скорость стадии разряда не зависит от перемешивания. Но при дополнительной замедленности отвода водорода в газовую фазу скорость выделения водорода может зависеть также и от перемешивания.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Коррозия с водородной деполяризацией

**Коррозионная диаграмма, описывающая коррозию с водородной деполяризацией при замедленном разряде ионов водорода**





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия с водородной деполяризацией Основные особенности

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, 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 и в ряде отраслей, например в строительной практике ее нужно исключать. (Строительные конструкции не должны контактировать с растворами с  $pH < 3$ .)



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия с кислородной деполяризацией

- Растворенный в коррозионной среде кислород является **основным окислителем** во всех наиболее распространенных видах коррозии (атмосферной, подводной, грунтовой).
- Коррозия под действием растворенного в электролитах кислорода, называется коррозией с **кислородной деполяризацией**.
- Катодный процесс при коррозии с кислородной деполяризацией описывается следующими реакциями:



-



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Коррозия с кислородной деполяризацией

- Для реакции  $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$
- Равновесный потенциал кислородного электрода в соответствии с уравнение Нернста запишется:

$$\varepsilon_{\text{равн}}^{O_2} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{H^+}^4 \cdot p_{O_2}}{a_{H_2O}^2}$$

- $\varepsilon_{\text{равн}}^{O_2}$  - зависит от активности ионов водорода, от pH коррозионной среды и от парциального давления кислорода в газовой фазе.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия с кислородной деполяризацией

- Зависимость стандартного потенциала кислородного электрода от давления кислорода невелика:
  - $\varepsilon^{\circ} = 1,218 \text{ В}$  при  $P = 0,2 \text{ ат}$ ;
  - $\varepsilon^{\circ} = 1,229 \text{ В}$  при  $P = 1 \text{ ат}$
- Равновесный потенциал кислородного электрода всегда на 1,23 В больше равновесного потенциала водородного электрода.



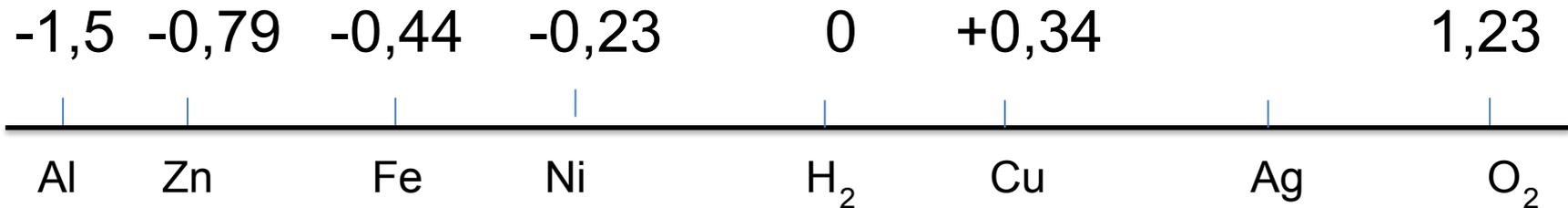
ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Термодинамика коррозии с кислородной деполяризацией

Коррозия возможна, если выполняется термодинамическое ее условие:

$$\varepsilon_{\text{равн}}^{\text{Me}} < \varepsilon_{\text{равн}}^{\text{O}_2}$$

Грубая проверка может быть осуществлена с помощью ряда напряжений, в котором приводится стандартный водородный потенциал.



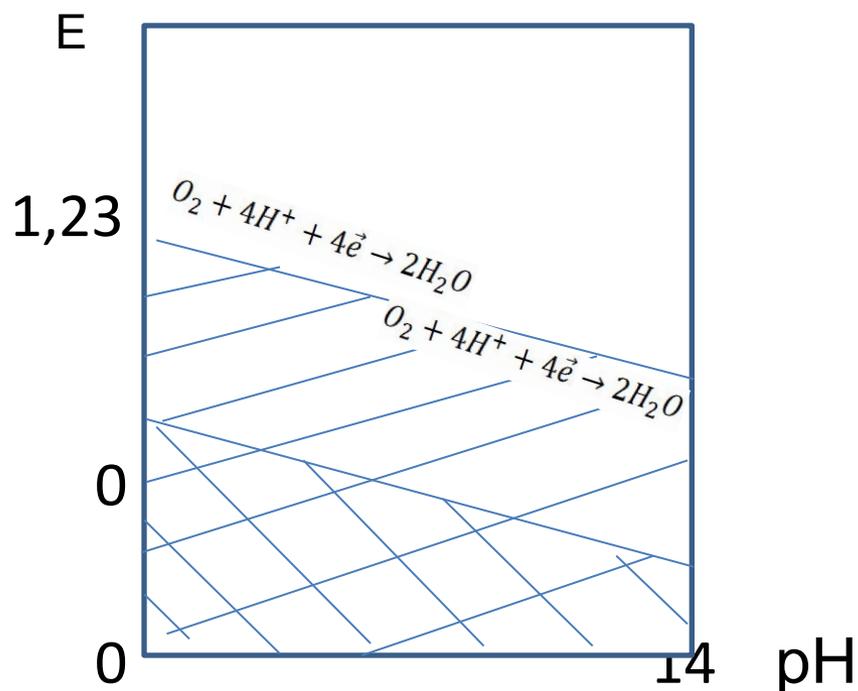
Согласно ряду напряжений, металлы, стоящие левее кислорода, могут корродировать по коррозии с кислородной деполяризацией, а стоящие справа нет, и к таким металлам относится только золото. Более корректно термодинамическое условие коррозии с кислородной деполяризацией делать, учитывая зависимость  $\varepsilon_{\text{равн}}^{\text{O}_2}$  от pH коррозионной среды.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия с кислородной деполяризацией

На диаграмме устойчивости воды зона коррозии с кислородной деполяризацией будет ниже линии равновесного кислородного электрода, где  $\varepsilon_{\text{равн}}^{\text{Me}} < \varepsilon_{\text{равн}}^{\text{O}_2}$



Как видно из диаграммы  
коррозия с кислородной  
деполяризацией  
распространена  
значительно больше, чем  
с водородная



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Скорость катодного процесса при коррозии с кислородной деполяризацией

Реакция восстановления кислорода включает в себя следующие стадии:

1. - **растворение кислорода в коррозионной среде**
2. - **диффузия растворенного кислорода к поверхности корродирующего металла;**
3. - **разряд;**
4. - **отвод образовавшихся продуктов.**

Так как растворимость кислорода в электролитах невелика, то очень часто скорость коррозии определяется **диффузией кислорода** к корродирующему металлу. Стадия разряда также может быть замедлена, но только в достаточно редких случаях: при интенсивно перемешиваемых коррозионных средах или в тонких пленках электролита. Отвод продуктов не может быть замедленным, так как ионы  $\text{OH}^-$  обладают аномальной подвижностью, а воду отводить не надо.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Скорость катодного процесса при коррозии с кислородной деполяризацией

При замедленности стадии диффузии скорость ее, а следовательно, и скорость коррозионного процесса определяются, исходя из закона Фика:

$$i_{\text{кор}} = i_{O_2} = \frac{zF(C_0 - C_s)D}{\delta}$$

где  $C_0$  – концентрация кислорода в коррозионной среде;

$C_s$  – концентрация кислорода на поверхности корродирующего металла;

$D$  – коэффициент диффузии кислорода;

$\delta$  – толщина диффузионного слоя.

При  $C_s = 0$  наблюдается максимальный коррозионный ток, определяемый предельным током диффузии кислорода:

$$i_{\text{кор}}^{\text{max}} = \frac{zFC_0D}{\delta}$$



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Факторы влияющие на коррозию с кислородной деполяризацией

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией зависит прежде всего от:

1. концентрации растворенного кислорода в коррозионной среде  $C_o$ , которая, в свою очередь, определяется давлением кислорода в газовой фазе ( $P$ ), температурой, и концентрацией ионов в коррозионной среде .
2. коэффициента диффузии кислорода в коррозионной среде, который зависит от температуры.
3. вязкости коррозионной среды;
4. ионной проводимости электролита коррозионной среды ( $S$ )



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Скорость катодного процесса при коррозии с кислородной деполяризацией

Толщина диффузионного слоя определяется уравнением

$$\delta = 3 L^{1/2} D^{1/3} \nu^{-1/2} \nu^{1/6},$$

где  $\nu$  – вязкость коррозионной среды,

$\nu$  – скорость перемешивания коррозионной среды.

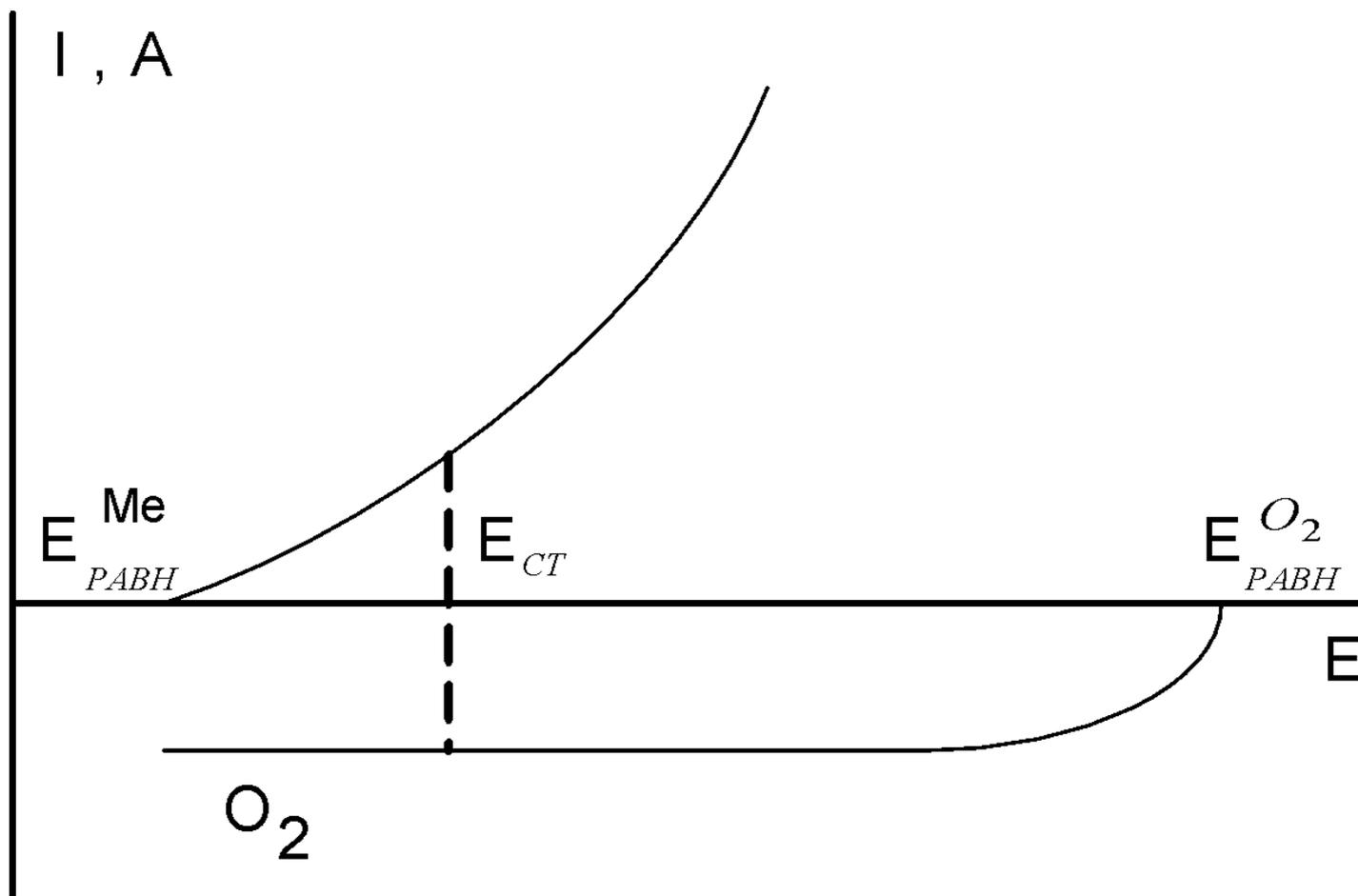
Таким образом, скорость коррозии с кислородной деполяризацией зависит прежде всего от концентрации растворенного кислорода в коррозионной среде, которая, в свою очередь, определяется давлением, температурой и концентрацией ионов в коррозионной среде. Кроме того, скорость коррозии существенно зависит от интенсивности движения коррозионной среды.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия с кислородной деполяризацией

*Коррозионная диаграмма, описывающая коррозию с кислородной деполяризацией при замедленной диффузии растворенного кислорода*





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Аэрационные пары

- Диффузия кислорода к различным участкам корродирующего металла часто **неодинакова**. В этом случае часто возникают **аэрационные пары** и коррозия становится локальной.
- При образовании аэрационной пары в большей мере корродирует участок с **меньшей диффузией** кислорода к нему.
- Примером аэрационной пары может быть **щелевая коррозия**.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Аэрационные пары

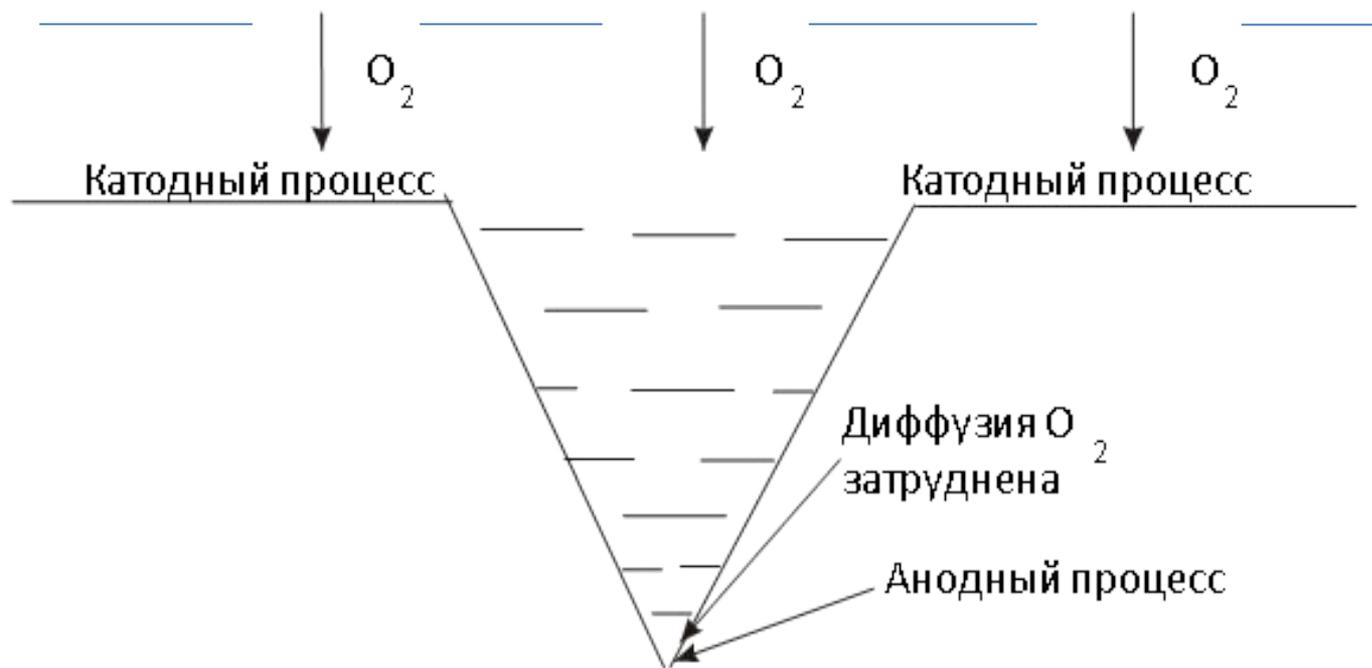


Рис. 3.1. Возникновение аэрационной пары при наличии щелей и трещин в корродирующем металле