

Коррозия и защита металлов от коррозии



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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Электрохимическая коррозия

— самопроизвольный процесс разрушения металла под действием электролитов, при котором окисление металла и восстановление окислителя протекает в виде двух сопряженных электрохимических реакций.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Электрохимическая коррозия

- Процесс электрохимической коррозии наблюдается всегда, когда на поверхности металла появляется **электролит**.
- **Электролит** – любая жидкость, проводящая ток. В коррозионной практике это обычно **вода, водные растворы и взвеси**.
- Неважно сколько этого электролита: целый океан или невидимая глазом адсорбционная пленка влаги.
- Неважно какой по силе этот электролит: бидистиллированная вода или кислота.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Электрохимическая коррозия

Распространенность

В практике мы обыкновенно сталкиваемся с тремя видами коррозии и сразу возникает вопрос к какому типу они относятся:

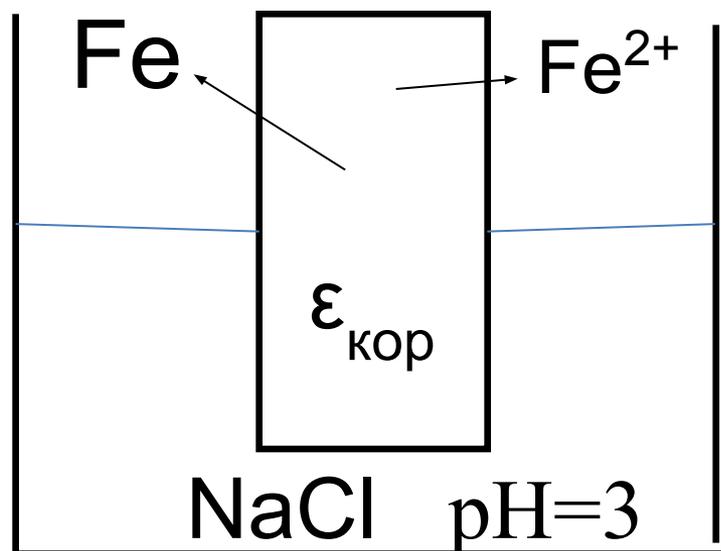
- **Подводная коррозия – всегда электрохимическая.**
- **Подземная коррозия – всегда электрохимическая.**
- **Атмосферная коррозия** может быть и химической и электрохимической все зависит от влажности воздуха. Если влажность воздуха $> 70\%$, то на поверхности металла есть адсорбционная пленка влаги, т.е. электролит и коррозия становится электрохимической и опасной. При влажности $< 70\%$ металл сухой - коррозия химическая и не опасна.
- Таким образом, электрохимическая коррозия **самый распространенный тип коррозии** и встречается **повсеместно** – это коррозия металлических конструкций в условиях цеха, на улице, в комнате, в грунте, в воде, это коррозия металлов в различных технологических средах, коррозия транспорта и т.д.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Электрохимическая коррозия Механизм возникновения

Электролит - раствор NaCl



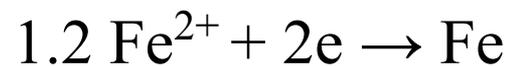
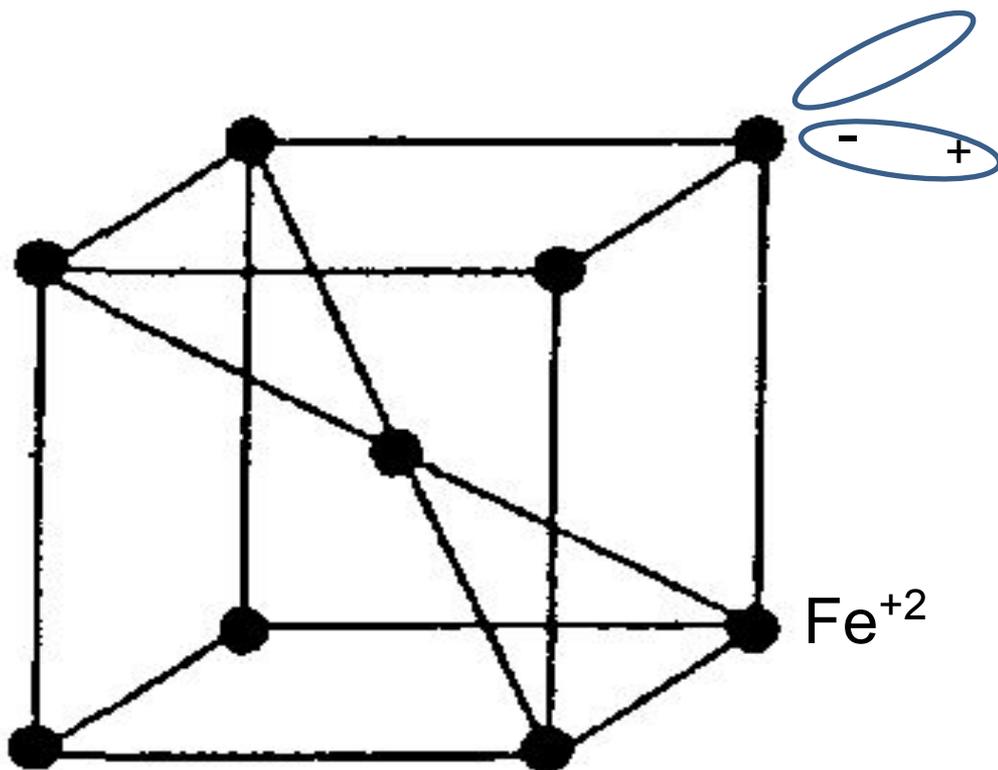
Вода- это диполь
НОН (H^+OH^-)



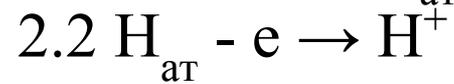
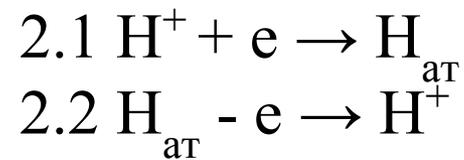


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Механизм возникновения электрохимической коррозии



$$\epsilon_{\text{равн}} = - 0,53 \text{ В}$$



$$\epsilon_{\text{равн}} = - 0,18 \text{ В}$$



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Механизм возникновения электрохимической коррозии

- При одновременном протекании 4 – ех реакций на поверхности металла устанавливается средний **компромиссный** потенциал, который называют потенциалом коррозии $\epsilon_{\text{кор}}$ ($E_{\text{кор}}$).
- При этом потенциале коррозии равновесие реакций 1 и 2 нарушается и на поверхности корродирующего металла одновременно протекают две реакции:

1. $\text{Fe} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ анодная реакция коррозионного процесса (окисление металла)

2. $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_{\text{ат}}$ катодная реакция коррозионного процесса (восстановление окислителя)



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:

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

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:

$$J_a = J_k$$



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^+ ,

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

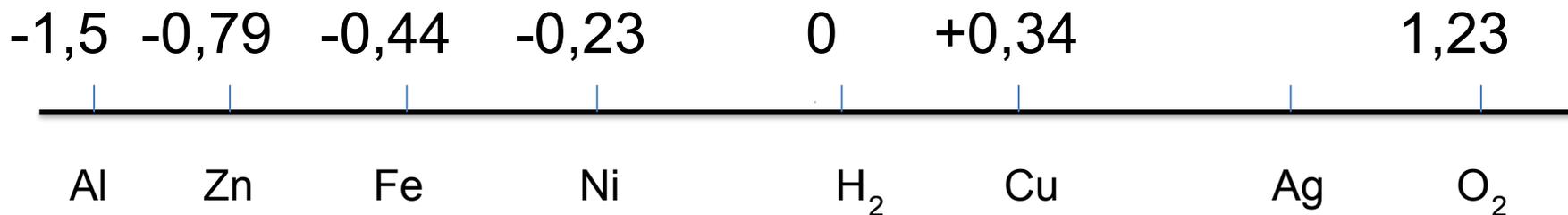
и растворенный в электролите O_2 ,

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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термодинамика электрохимической коррозии



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

Может ли корродировать золото по электрохимической коррозии?



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Теория компромиссного потенциала

- Рассмотренная теория электрохимической коррозии, объясняющая ее возникновение через компромиссный потенциал коррозии называется **теорией компромиссного потенциала** или **электрокинетической теорией электрохимической коррозии**.
- Электрохимическая коррозия имеет ряд особенностей:



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Локальный характер протекания электрохимической коррозии

Катодная и анодная реакции коррозионного процесса могут одновременно протекать на всей поверхности корродирующего металла и тогда наблюдается **общая и равномерная** коррозия.

Но более часто электрохимическая коррозия протекает **локально**, т.е. анодная и катодная реакции коррозионного процесса протекают на разных участках корродирующего металла, на тех участках, где протекание этих реакций происходит легче и с большей скоростью.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Причины локальности электрохимической

Причин локального протекания электрохимической коррозии
МНОГО:

- **неоднородность металла;** (примеси других металлов, наличие неметаллических включений, дефектность кристаллической решетки);
- **контакт** двух или нескольких металлов в корродирующей конструкции, (контактная коррозия);
- неоднородность **коррозионной среды;** (неоднородность pH, неоднородность концентрации компонентов в реакторе, локализованное поступление реагентов в реактор и т.д.);
- неоднородность **физических условий** на металле (неоднородность температуры в конструкции (например в теплообменнике), неодинаковость диффузии окислителя к различным точкам корродирующего металла, различие в освещении солнцем и т.д).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Локальный характер протекания электрохимической коррозии

Отсюда много видов локальной коррозии: язвенная, питтинговая (точечная), коррозия пятнами, межкристаллитная, коррозионное растрескивание, коррозионная усталость и т.д.).

Локальные формы коррозии более опасны, т.к. конструкция быстрее выходит из строя.

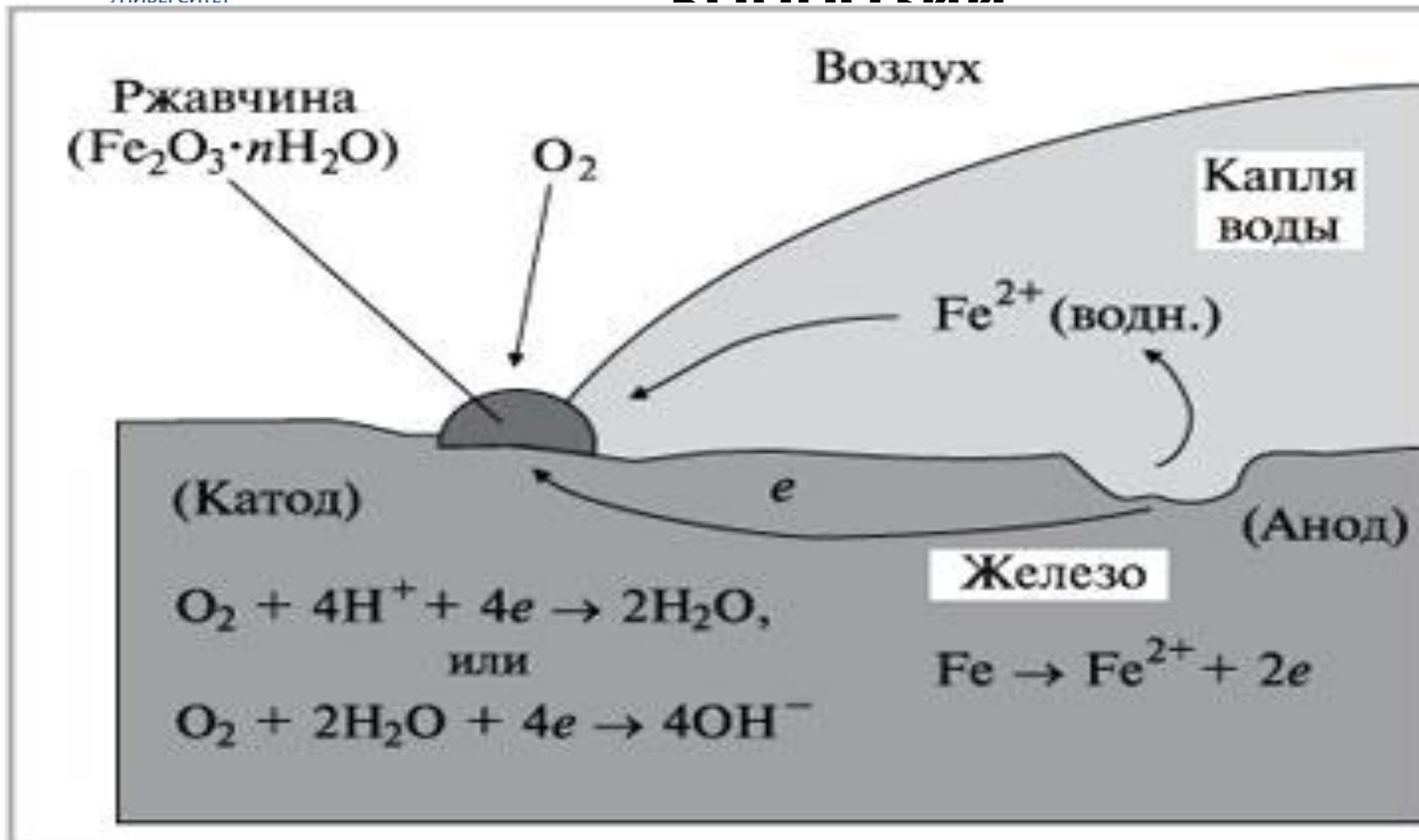
При локальном протекании в процессе электрохимической коррозии можно выделить три параллельно идущих стадии:

1. Анодная реакция;
2. Катодная реакция;
3. Перенос ионов в электролите и электронов в металле



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Механизм локальной электрохимической коррозии





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Локальный характер протекания электрохимической коррозии

- В результате переноса ионов и электронов в электролите и в металле возникают локальные токи. Протекание локального тока в электролите зависит от его электропроводности.
- Поэтому при локальном характере коррозии ее скорость зависит от электропроводности коррозионной среды. Среда с более высокой электропроводностью более опасна.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Особенности анодной реакции коррозионного процесса

- Анодная реакция коррозионного процесса, заключающаяся в окислении металла с получением разнообразных продуктов коррозии, может протекать по нескольким направлениям.
- В результате могут получиться **растворимые** в коррозионной среде (т.е. электролите) и **нерастворимые** продукты коррозии.
- При получении нерастворимых продуктов они могут получиться **упорядоченные** (плотные) и **неупорядоченные**.
- В коррозионной практике при электрохимической коррозии продукты часто получают растворимые или неплотные.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анодные реакции электрохимической коррозии





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Особенности электрохимической коррозии

- Растворимые продукты коррозии не оказывают влияние на скорость коррозии, а неплотные тормозят ее лишь в небольшой степени.
- В этой связи электрохимическая коррозия опасна при **любой** температуре (комнатной, цеховой, уличной).



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

Теория локальных элементов

Электрохимическая теория компромиссного потенциала возникла не первой. Первой возникла теория **локальных элементов**. Она исходила из того, что электрохимическая коррозия часто идет локально. Согласно этой теории поверхность имеет катодные и анодные участки, поэтому на поверхности металла начинают работать локальные элементы, то есть на анодных участках идет анодная реакция окисления металла:

А: $Me - ne \rightarrow \text{продукты}$

На катодных участках восстановление окислителя или окислителей, присутствующих в коррозионной среде:

К: $Ox + e \rightarrow Red$

Ток коррозии равен сумме токов локальных элементов:

$$I_{кор} = \sum I_{эл-в} = \frac{\varepsilon_{кат}^{-\varepsilon_{ан}}}{R} \quad \text{- формула работы локальных элементов.}$$



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Теория локальных элементов

- Так как в реальной практике электрохимическая коррозия часто протекает локально и в виде двух сопряженных реакций, протекающих на различных участках корродирующего металла, поэтому эта теория просуществовала достаточно долго.
- Однако, теория локальных элементов не может объяснить ряд экспериментальных данных. Например: коррозию эквипотенциальной ртути, коррозию золота, в котором не может быть более положительных, чем золото участков и т.д.

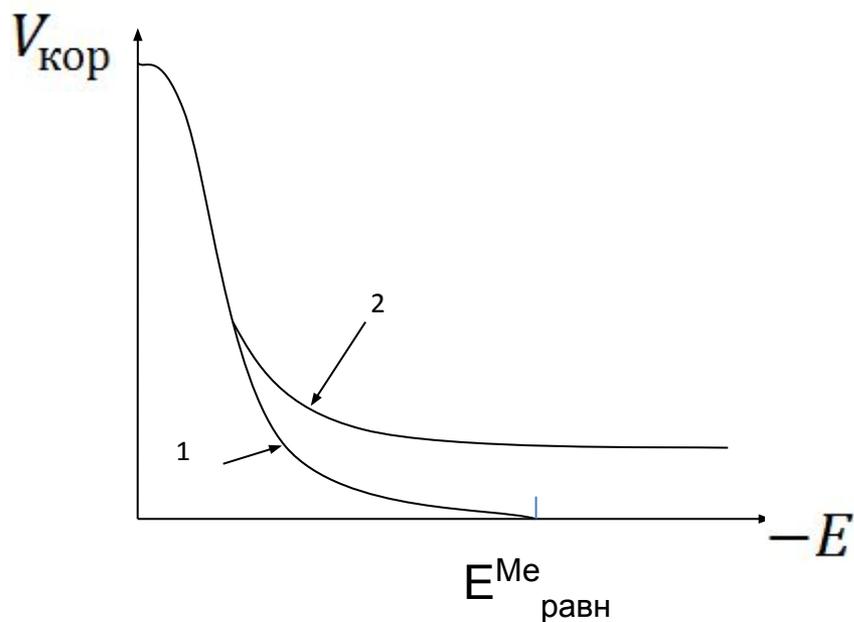


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Химический механизм коррозии в электролитах

Впервые о химическом механизме коррозии в электролитах заговорили лет 40 назад.

Согласно данному механизму коррозия в электролитах может протекать в виде одной химической реакции, независимой от потенциала. Этот факт был установлен при изучении влияния на скорость коррозии потенциала.



1 – чисто электрохимическая коррозия

2 – реальная кривая изменения скорости коррозии от потенциала



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

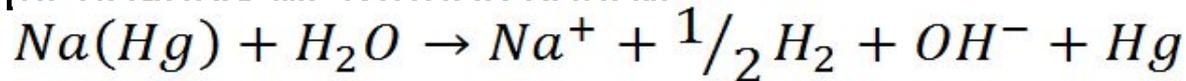
Химический механизм коррозии в электролитах

При электрохимическом механизме коррозии зависимость скорости коррозии от потенциала должна быть такой, как на кривой "1".

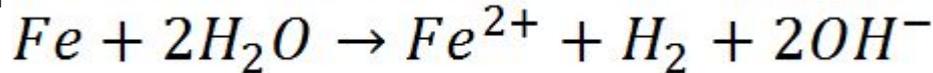
Однако исследование скорости коррозии при отрицательных потенциалах показало, что с очень небольшой скоростью, но коррозия все же идет.

Это аномальное поведение металла было объяснено химическим механизмом коррозии в электролитах.

Такой механизм был подтвержден в начале на примере разложения амальгам щелочных металлов водой.



А затем и при коррозии легких металлов в частности железа в H_2SO_4



Однако необходимо отметить, что доля химического механизма коррозии в электролитах не велика и составляет чаще всего 1-2% от общей коррозии.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Примеры химической коррозии в электролитах

- Алюминий в уксусной кислоте,
- Медь в серной аккумуляторной кислоте:

