

Лекция №16.

Электрохимическая коррозия. Механизм электрохимической коррозии: анодное окисление металла, катодное восстановление окислителя. Водородная и кислородная деполяризация. Термодинамическая устойчивость металлов в водной среде. Понятие о диаграмме Пурбе. Влияние различных факторов на скорость коррозии. Примеры коррозионных процессов. Методы защиты металлов от коррозии: рационально конструирование, обработка коррозионной среды, создание защитных пленок, электрохимическая защита.

Электрохимическая коррозия. Механизм электрохимической коррозии: анодное окисление металла, катодное восстановление окислителя.

Электрохимическая коррозия – самый распространенный вид коррозии. Это связано с тем, что в окружающей среде практически везде присутствует жидкая фаза в виде растворов электролитов (пресная и соленая вода), а техногенные инфраструктуры (города, промышленные зоны) насыщены электрооборудованием с не идеальной электроизоляцией.

Непосредственной причиной возникновения электрохимической коррозии является то, что и металлическое изделие на микроуровне (а, зачастую, по конструкционным соображениям и на макроуровне) и окружающая среда являются *неоднородными*.

Возникновение неоднородности обусловлено тремя главными причинами:

а) Неоднородность металлической фазы (загрязнение, примеси, кристаллитная структура);

б) Неоднородность жидкой фазы (различная концентрация растворенного кислорода и ионов металла, различие рН на отдельных участках смоченной поверхности);

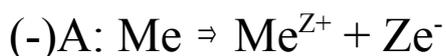
в) Неоднородность внешних условий (различие в температуре и уровне механических напряжений разных участков поверхности изделия).

Вследствие этого поверхность металлического изделия разбивается на огромное количество анодных и катодных микроучастков, которые в электропроводной среде образуют короткозамкнутые гальванические элементы.

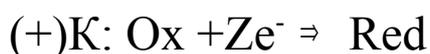
Нередко возникновение и макрогальванических элементов, когда по конструктивным соображениям необходимо обеспечить контакт разнородных металлов.

Механизм электрохимической коррозии включает два *сопряженных процесса* – *анодный и катодный*.

Анодный процесс растворения металла и разрушения изделия:



Катодный процесс восстановления окисленной формы (Ox) компонента раствора в восстановленную форму (Red):



Окисленную форму Ox в теории электрохимической коррозии называют *деполяризатором*. Это связано с тем, что поглощение электронов на катоде оттягивает их с анода и уменьшает поляризацию его двойного электрического слоя. Это способствует активизации анодного процесса, т.е. интенсифицирует коррозию.

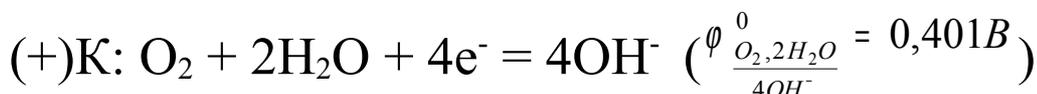
Водородная и кислородная деполяризация.

Наиболее распространенными деполяризаторами являются молекулы растворенного в воде кислорода (O₂), сами молекулы воды (H₂O) и катионы водорода (H⁺).

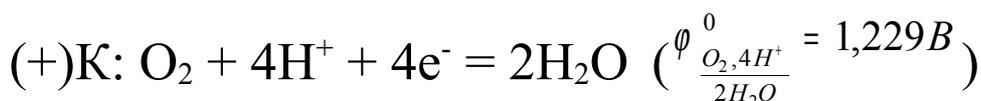
Как правило, в коррозионной среде присутствуют все три деполяризатора. Какой из них будет определять протекание катодного процесса, зависит от соотношения их концентраций. Различают два вида процессов деполяризации – с поглощением кислорода (*кислородная деполяризация*) и с выделением водорода (*водородная деполяризация*).

А. Кислородная деполяризация

В азрированной (насыщенной кислородом воздуха) нейтральной и щелочной среде (pH>7) деполяризация протекает с участием кислорода и воды:



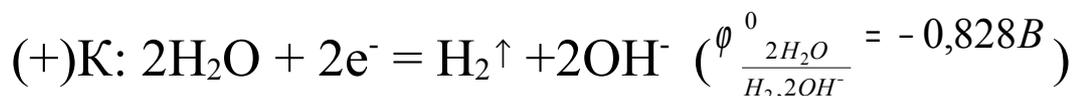
В азрированной (насыщенной кислородом воздуха) кислой среде (pH<7) деполяризация протекает с участием кислорода и катионов водорода:



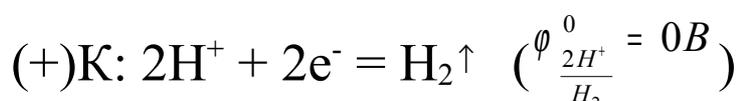
В обоих случаях $\varphi_k = 1,229 - 0,059 pH$

Б. Водородная деполяризация

В деаэрированной (освобожденной от кислорода воздуха например, кипячением) нейтральной и щелочной среде ($pH > 7$) деполяризация протекает с участием воды:



В деаэрированной (освобожденной от кислорода воздуха например, кипячением) кислой среде ($pH < 7$) деполяризация протекает с участием катионов водорода:



В обоих случаях $\varphi_k = -0,059 pH$

Термодинамическая устойчивость металлов в водной среде.
Понятие о диаграмме Пурбе.

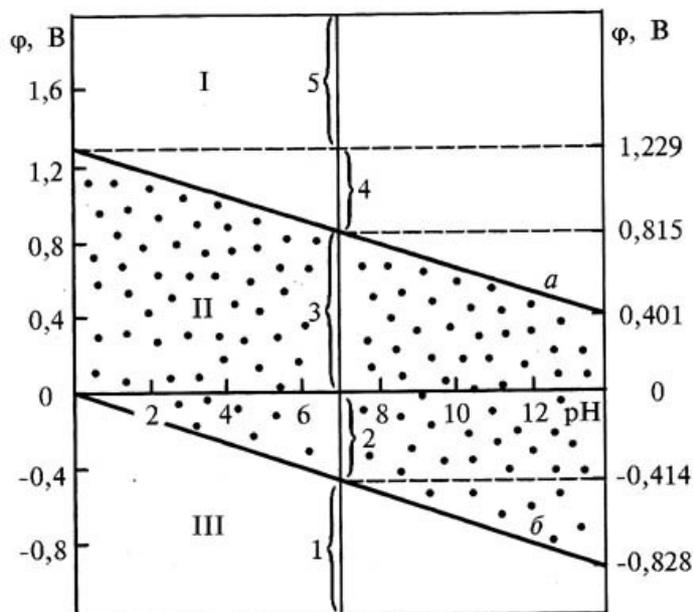
Возможность протекания электрохимической коррозии определяется, как и для всякого химического процесса, величиной $\Delta_r G_T$. Как было показано ранее, для самопроизвольно протекающей электрохимической реакции ЭДС (E) равна:

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{\frac{\text{Ox}}{\text{Red}}} - \varphi_{\frac{\text{Me}^{Z+}}{\text{Me}^0}} > 0$$

Следует обратить внимание, что и φ_a зависит от условий прохождения процесса (меняется концентрация Me^{Z+}) и, особенно, φ_k , который зависит от кислотности и парциальных давлений газов (O_2 и H_2).

Для оценки коррозионной стойкости металлов в различных по pH средах используются диаграммы зависимости окислительно-восстановительного потенциала от pH среды. Они называются диаграммами Пурбе. Особенно важна такая диаграмма для водных растворов кислот и щелочей, поскольку её анализ позволяет определить вид процесса деполяризации.

Диаграмма Пурбе электрохимической устойчивости систем в водных растворах.



Как видно из диаграммы, в водной среде (рН=7) металлы можно разбить на пять групп:

1. *Металлы низкой термодинамической стабильности* ($\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}} < -0,414V$). К этой группе относятся щелочные и щелочно-земельные металлы, алюминий, цинк и некоторые другие. Металлы этой группы корродируют даже в нейтральных средах, не содержащих кислорода и окислителей.
2. *Металлы термодинамически нестабильные* ($-0,414V < \varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}} < 0V$). К этой группе относятся кадмий, никель, олово, свинец и некоторые другие. Металлы этой группы устойчивы только в нейтральных и щелочных средах при отсутствии кислорода и других окислителей.
3. *Металлы промежуточной термодинамической стабильности* ($0V < \varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}} < 0,814V$). К этой группе относятся медь, серебро, висмут, рений и некоторые другие. Металлы этой группы устойчивы в нейтральных и кислых средах при отсутствии кислорода и других окислителей.
4. *Металлы высокой термодинамической стабильности* ($0,814V < \varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}} < 1,229V$). К этой группе относятся платина, палладий, иридий и некоторые другие. Металлы этой группы устойчивы в нейтральных средах в присутствии кислорода и других окислителей.

5. Металлы практически полной термодинамической стабильности ($\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}} > 1,229В$). К этой группе относится золото и некоторые сплавы. Металлы этой группы устойчивы в кислых средах в присутствии кислорода и других окислителей, но при отсутствии комплексообразователей.

Подробнее с анализом диаграмм Пурбе можно ознакомиться по уч. [1] на стр. 545 – 546 и 613 – 615.

Влияние различных факторов на скорость коррозии.

Поскольку коррозия является сопряжением двух многостадийных последовательных процессов, то ее общая скорость определяется скоростью одной, самой медленной стадии. В соответствии с этим все коррозионные процессы делятся на *процессы с катодным контролем* (лимитирующая стадия – один из катодных процессов) и *процессы с анодным контролем* (лимитирующая стадия – один из анодных процессов).

При катодном контроле с кислородной деполяризацией самой медленной стадией является стадия диффузии кислорода через слой электролита к металлической поверхности. Поэтому скорость коррозии увеличивается при перемешивании раствора (перемешивание уменьшает толщину ламинарной жидкой пленки, через которую и протекает диффузия). Температурная зависимость имеет максимум при 70 – 80 °С, поскольку с ростом температуры протекают два разнонаправленных процесса – увеличение коэффициента диффузии и уменьшение растворимости кислорода в воде.

При катодном процессе с водородной поляризацией (в кислых средах или в специально обескислороженной воде) лимитирующей стадией может являться либо процесс разрядки катионов водорода, либо процесс рекомбинации получающихся атомов водорода в молекулы. Оба эти процесса замедляются при понижении температуры и при введении в состав металла таких добавок как цинк, кадмий, свинец, повышающих перенапряжение выделения водорода.

При анодном контроле большую роль играют анионы раствора – скорость их диффузии, адсорбции, возможность образования плохо растворимых соединений с анионами. Подробнее см. учебник [1] стр. 617 – 620.

Методы защиты металлов от коррозии: рациональное конструирование, обработка коррозионной среды, создание защитных пленок, электрохимическая защита.

Прежде всего, вспомним – коррозия это процесс разрушения *изделий* из металлов под действием окружающей среды. Поэтому главным методом

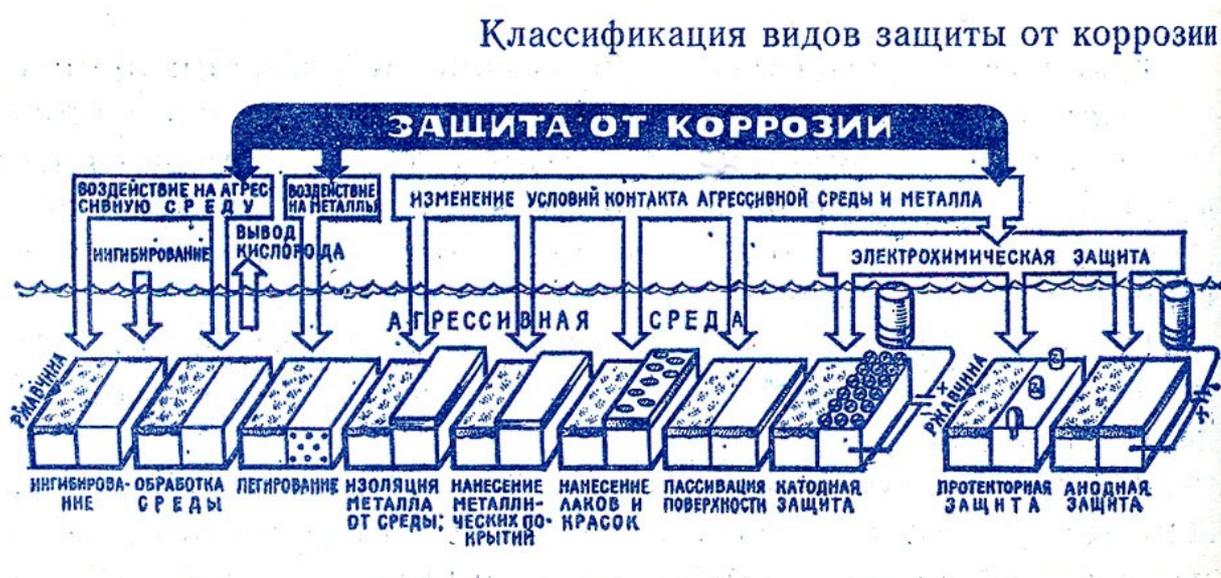
борьбы с коррозией должно быть рациональное конструирование этих изделий, учитывающее как функциональное предназначение изделия, так и условия его эксплуатации.

При учете функционального предназначения нужно рассматривать технико-экономические характеристики проектируемой конструкции и возможности их технологической реализации с точки зрения коррозионной безопасности. Так, например, при проектировании сантехнического оборудования следует избегать реализации дизайнерских решений, требующих создания контакта различных металлов – меди с алюминием или железа с латунью. Эффективный дизайн порождает эффективную коррозию за счет образования гальванических пар и резко сокращает срок службы элементов конструкции, выполненных из более активных металлов. **(Каких в приведенных примерах?)**

При учете условий эксплуатации необходимо помнить, что коррозия – гетерогенный процесс, протекающий на поверхности металла, и воздействовать на него можно по трем направлениям:

1. Модификация окружающей среды
2. Модификация свойств металла.
3. Модификация поверхности раздела металла и окружающей среды.

Основные виды борьбы с коррозией в рамках этих направлений представлены на диаграмме:



Рассмотрим кратко некоторые из представленных на диаграмме видов защиты от коррозии.

Ингибирование

Ингибирование – это один из видов воздействия на окружающую среду, состоящий в том, что в ее состав вводятся специальные химические

соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, адсорбируются на поверхности металла и уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента.

Этот вид защиты может эффективно применяться в случаях, когда изделие работает в замкнутой среде (например, в замкнутых контурах теплообмена) или при возможности создания искусственных сред (например, при нанесении смазки).

Химически ингибиторы представлены широким набором веществ различных классов – неорганические соли, содержащие в катионы Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} или анионы CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , а также многие классы органических соединений. Чаще всего в качестве ингибиторов используют алифатические и ароматические соединения, имеющие в своем составе атомы азота, серы и кислорода (амины, меркаптаны, органические кислоты).

Обработка среды

Под обработкой понимается удаление из среды коррозионных агентов. Чаще всего речь идет об обескислороживании или нейтрализации жидких сред (растворов). Особым видом обработки среды является борьба с источниками биокоррозии. Так, при строительстве метро в Киеве в 50-е годы прошлого века использовался кессонный метод. При этом наблюдалась катастрофическая коррозия оборудования и конструкций. Причиной этого были тионовые бактерии, которые, используя нагнетаемый в зону строительства воздух, окисляли минеральную серу, содержащуюся в почве в виде пиритов, до серной кислоты. Тогда вместо кессонного метода применили метод проходки с замораживанием породы, резко уменьшающим проникновение кислорода в пласт, и коррозия прекратилась.

Легирование

Легирование – главный вид воздействия на металлы для предотвращения коррозии. Его суть состоит в том, что в состав металла вводят специальные компоненты (легирующие добавки), которые сближают потенциалы на анодных и катодных участках поверхности контакта металлического изделия с окружающей средой и уменьшают скорость коррозии.

Легирование – весьма надежный способ защиты, поскольку даже при механическом повреждении или целенаправленном механическом воздействии, нарушающем целостность поверхностного слоя (сверление, точение, полировка и т.п.) возникающая новая поверхность обладает защитными свойствами.

В маркировке легированных сплавов легирующие добавки обозначаются так: А – азот, Б – ниобий, В – вольфрам, Г – марганец, Д –

медь, Е – селен, К – кобальт, М – молибден, Н – никель, П – фосфор, Р – бор, С – кремний, Т – титан, Ф – ванадий, Х – хром, Ц – цирконий, Ю – алюминий.

Легированные стали настолько хороши, что разделение их на три класса качества даже лингвистически показывает степень надежности этого метода модификации металла: качественная сталь, высококачественная сталь и особо высококачественная сталь!

Например, сталь марки 10X17H13M2T содержит 0,1% углерода (первая цифра – содержание углерода в сотых долях процента), 17% хрома, 13% никеля, 2% молибдена и до 1,5% титана (буква без цифры – содержание до 1,5%).

Легирование обладает единственным существенным недостатком. В связи с тем, что легировать приходится всю массу металла, оно требует большого количества дорогостоящих материалов (хром, никель и т.п.)

Изменение условий контакта металла с окружающей средой

Эта группа методов защиты весьма многочисленна и разнообразна. Суть ее сводится к созданию разделительного слоя между металлической поверхностью изделия и окружающей средой. Природа и способ реализации этого слоя могут быть весьма различными – от покрытия металла слоем неорганического изолятора в виде керамики, стекла, и т.п., до создания на поверхности тонких пленок полимеров, лаков, красок, оксидов или других металлов. И механизмы защитного действия этих слоев весьма различны – от простой механической изоляции до сложнейших электрохимических сопряжений процессов.

К последней группе относятся методы защиты, заключающиеся в нанесении металлических защитных пленок.

Если наносимое покрытие состоит из более активного металла, чем защищаемый в изделии, такое покрытие называется *анодным покрытием*. Сущность защиты состоит в том, что покрытие само защищено от окружающей среды пленкой оксида. А в случае разрушения этой пленки разрушается под действием коррозионной среды, предотвращая коррозию изделия. Пример такого покрытия – оцинкованное железо.

Если наносимое покрытие состоит из менее активного металла, чем защищаемый в изделии, такое покрытие называется *катодным покрытием*. Сущность защиты состоит в том, что и оксидная пленка, и сам защитный металл более стойки к воздействию коррозионной среды. Но в случае нарушения его сплошности, образуется гальваническая пара, в которой анодом становится защищаемый металл, который начинает активно корродировать. Пример такого покрытия – луженое (покрытое оловом) железо.

Электрохимические способы защиты от коррозии.

Укажем на три принципиальных электрохимических способа защиты металла: катодную, протекторную и анодную защиты.

При катодной защите защищаемая конструкция присоединяется к катоду внешнего источника тока, а в качестве анода используется специальный электрод из плохо растворимого материала (например, графита).

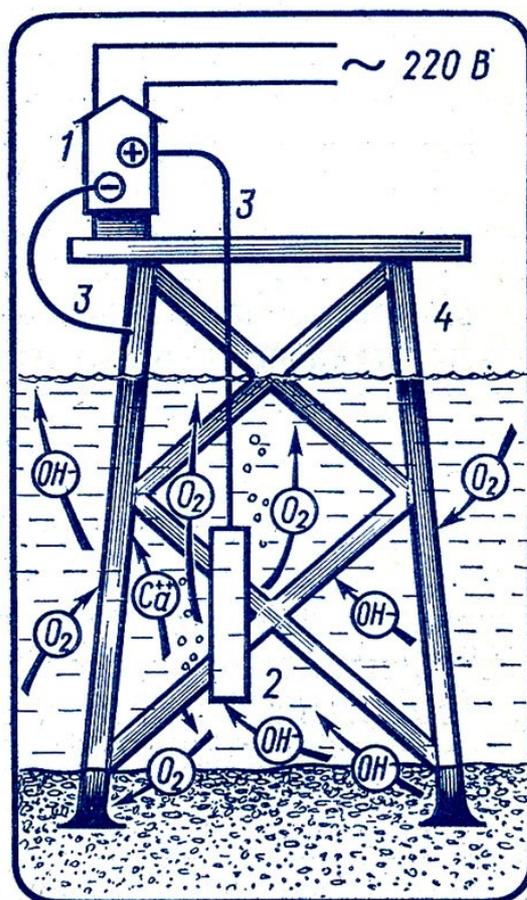


Схема катодной защиты: 1 – источник постоянного тока, 2 – специальный анод, 3 – защищаемая конструкция (катод).

При этом на катоде происходит восстановление деполяризатора (кислорода), а на аноде окисляются гидроксид-анионы.

При правильно подобранных условиях и режимах эксплуатации достигается весьма высокая степень защиты – подавление окисления металла защищаемой конструкции. Недостатком этого вида защиты является необходимость расхода электроэнергии, наличия специального оборудования и персонала, следящего за его эксплуатацией.

При анодной защите защищаемая конструкция подключается к аноду, причем потенциал анода подбирается таким образом, чтобы вызвать пассивацию поверхности защищаемого изделия. Пассивация достигается за счет образования на поверхности металла защитной оксидной пленки,

которая резко уменьшает плотность анодного тока и, следовательно, скорость процесса коррозии.

Малая плотность тока – это существенное преимущество анодной защиты перед катодной, однако необходимость точного расчета и поддержания анодного потенциала, вызывающего пассивацию (в противном случае увеличение анодного потенциала может не снизить, а увеличить скорость коррозии!), требует особой внимательности и квалификации обслуживающего эту защиту персонала.

Протекторная защита является разновидностью катодной, не требующей ни специального оборудования, ни внешнего источника тока. При протекторной защите к конструкции присоединяются специальные элементы из сплавов активных металлов (магния, алюминия, цинка и т.п.), которые в гальванической паре с защищаемым изделием выполняют роль анода и разрушаются под действием условий окружающей среды («жертвенные электроды»).

Надежность протекторной защиты обусловлена правильным расчетом количества и мест расположения жертвенных электродов, а также своевременной их заменой.

Более подробно с методами защиты от коррозии можно ознакомиться по учебникам [1] на стр. 628 – 642, [2] на стр. 650 – 678, [3] на стр. 521 – 531, а также по книге О.И.Жолондковского и Ю.А.Лебедева «Бой с пожирателями металла» (изд. «Знание», М., 1984 г.).