

Федеральное агентство по образованию
Уральский государственный технический университет – УПИ



А.Н. Ватолин, В.В. Рогачев

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

(конспект лекций)

Учебное электронное текстовое издание
Подготовлено кафедрой «Теория металлургических процессов»
Научный редактор: проф., к.т.н. А.М. Панфилов

Конспект лекций для студентов всех форм обучения специальностей:
150701 – Физикохимия процессов и материалов; 150104 – Литейное
производство черных и цветных металлов; 150106 – Обработка металлов
давлением; 150107 – Металлургия сварочного производства; 150108 –
Порошковая металлургия, композиционные материалы, покрытия.

Рассмотрены основные причины химической и электрохимической
коррозии. Изложены возможные механизмы и кинетические
закономерности коррозионных процессов. Описаны способы защиты
от коррозии в различных средах.

© ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2008

Екатеринбург
2008

Содержание

<i>Введение</i>	3
1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ	4
2. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ	6
3. КИНЕТИКА ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ	10
3.1. Сравнение защитных свойств оксидных плёнок	10
3.2. Законы роста оксидных плёнок	12
3.3. Показатели химической коррозии	14
3.4. Зависимость скорости газовой коррозии от температуры	16
3.5. Напряжения в защитных плёнках и разрушение плёнок	18
3.6. Дефекты в оксидных плёнках	20
3.7. Ионно-электронная теория высокотемпературного окисления металлов	22
3.8. Окисление сплавов. Теории жаростойкости	24
4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ	28
4.1. Двойной электрический слой и электродный потенциал	28
4.2. Электроды сравнения	30
4.3. Термодинамика электрохимической коррозии	33
4.4. Электродная поляризация и её виды	34
4.5. Вольтамперная характеристика электрода при концентрационной поляризации	35
4.6. Вольтамперная характеристика электрода при электрохимической поляризации	38
4.7. Электрохимическая гетерогенность поверхности металла	41
4.8. Коррозионные диаграммы	42
4.9. Анодные и катодные процессы при электрохимической коррозии	45
4.10. Электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией	46
4.11. Защита металлов от коррозии в нейтральных электролитах	50
4.12. Электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией	50
4.13. Защита металлов от коррозии в кислых средах	52
4.14. Методы электрохимической защиты	53
Заключение	57
Библиографический список	58

Введение

Коррозией называют самопроизвольное разрушение металлических материалов при их химическом или электрохимическом взаимодействии с окружающей средой.

Борьба с коррозией имеет большое значение для экономики, так как в результате уменьшения коррозионных потерь фактически повышается производственная мощность металлургической промышленности. В странах с развитой промышленностью потери от коррозии составляют до 5% от ВВП.

Экономические потери от коррозии могут быть разделены на *прямые* и *косвенные*. К прямым потерям можно отнести амортизационные затраты на замену выходящего из строя оборудования, затраты на профилактическое обслуживание оборудования, осуществление мероприятий по борьбе с коррозией (использование более дорогостоящих металлических материалов, нанесение различных покрытий, создание защитной атмосферы и др.). К косвенным потерям относятся потери, вызванные простоями при преждевременном выходе оборудования из строя вследствие коррозии, потеря продукции или её порча продуктами коррозии, энергетические потери, вызванные меньшими значениями теплопроводности и электропроводности продуктов коррозии по сравнению с металлами.

Кроме того, коррозионные потери можно разделить на *возвратные* и *безвозвратные*. К первым – относятся металлолом и крупные куски продуктов коррозии, которые могут быть возвращены в металлургический передел (например, окалина, образующаяся на нагретом металле при термообработке или обработке давлением). Ко вторым – дисперсные продукты коррозии, которые рассеиваются в атмосфере, почве, воде, т.е. теряются безвозвратно.

Для правильного выбора методов борьбы с коррозией необходимо иметь ясное представление о механизме коррозионных процессов и факторах, влияющих на скорость коррозии. Защита металлов от коррозии важна не только

для экономии металлофонда, но и для предотвращения чрезвычайных ситуаций, вызываемых разрушением металлоконструкций.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Коррозионные процессы могут протекать в разнообразных формах со специфическими особенностями. Так, например, *по механизму процесса* различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию. При электрохимической коррозии поверхность корродирующего металла может разделиться на анодные и катодные участки. При этом коррозия, т.е. процесс окисления металла, происходит на анодных участках, а на катодных – протекает сопряжённый процесс восстановления частиц окислителя. Особенностью электрохимической коррозии является также зависимость её скорости от электродного потенциала.

По условиям протекания коррозии различают *газовую* (окисление металла в сухих газах при высоких температурах), *атмосферную* (во влажных газах при сравнительно низких температурах), *жидкостную* (в жидких электролитах и неэлектролитах), *подземную*, или *грунтовую*, коррозии (во влажной почве). Существует ряд факторов, которые оказывают ускоряющее действие на процесс коррозии, протекающей в уже указанных средах. Например, в почве и воде могут существовать микроорганизмы, которые в результате своей жизнедеятельности делают среду более агрессивной (сульфат-редуцирующие бактерии и т.п.). В этом случае говорят о биологической коррозии, или *биокоррозии*. При прокладывании подземных трубопроводов поблизости от трамвайных или железнодорожных путей, по которым протекает постоянный электрический ток, возникает опасность его схода на трубопровод в одном месте и возвращения обратно на рельсы в другом. При этом участки металла, через которые силовые линии тока выходят в коррозионную среду, подвержены усиленной коррозии. Это явление носит название *коррозии блуждающим током*. Электрохимическую коррозию

под воздействием тока от внешнего источника называют *коррозией внешним током*, а коррозию, вызванную контактом с более благородным металлом – *контактной коррозией*. Под *щелевой коррозией* понимают усиление коррозии в щелях и зазорах между металлами. Кроме того, различают *коррозию под механическим напряжением*, *коррозию при трении*, *фреттинг-коррозию* (при колебательном перемещении двух металлических поверхностей относительно друг друга, например, при вибрации).

По характеру коррозионного разрушения различают следующие виды коррозии:

1) *сплошную*, или общую коррозию, протекающую на всей поверхности металла. Сплошная коррозия бывает:

а) *равномерной*, которая протекает с одинаковой скоростью на любом участке поверхности (например, окисление железа в атмосфере воздуха при высоких температурах);

б) *неравномерной*, которая протекает с различной скоростью на разных участках поверхности металла (коррозия железа во влажной атмосфере);

в) *избирательной*, при которой разрушается одна из структурных составляющих сплава (например, обесцинкование латуни).

2) *местную* коррозию, охватывающую отдельные участки поверхности металла. Виды местной коррозии:

а) *пятнами* – в виде отдельных пятен при неглубоком проникновении вглубь металла (коррозия латуни в морской воде);

б) *язвами* – коррозионное разрушение, имеющее вид раковины, когда размеры очага коррозии на поверхности и глубины проникновения соизмеримы (коррозия стальных изделий в грунте);

в) *точечная* (питтинг) – в виде отдельных точечных поражений, проникающих на достаточно большую глубину (аустенитные нержавеющие стали в морской воде);

г) *нитевидная* – распространяющаяся в виде нитей преимущественно под неметаллическими защитными покрытиями;

- д) *подповерхностная* – начинающаяся на небольших участках поверхности, но затем распространяющаяся под поверхностью на большую площадь; часто приводит к вспучиванию металла и его расслоению;
- е) *межкристаллитная* – распространяется по границам зёрен металла, часто поражает хромоникелевые стали после их нагрева до 500–850°С и последующего медленного охлаждения;
- ж) *ножевая* – возникающая в зоне сплавления после сварки и имеющая вид надреза ножом (например, сварные швы стали X18H10T при эксплуатации в азотной кислоте).

2. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ

Термодинамическая возможность протекания любого процесса при постоянных температуре и давлении определяется знаком изменения энергии Гиббса (ΔG) в этом процессе. В соответствии с уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G = RT(\ln \Pi - \ln K). \quad (2.1)$$

Поэтому для определения возможности окисления металла газовой смесью заданного состава (нахождения знака ΔG) необходимо сравнить константу равновесия (K) данной реакции окисления с произведением активностей (Π) веществ, участвующих в реакции.

Запишем уравнение химической реакции следующим образом:



где А, В, С, D – реагирующие вещества;

m, n, p, q – стехиометрические коэффициенты.

Константа равновесия реакции (2.2) может быть выражена через равновесные активности реагентов:

$$K = \left(\frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} \right)_{\text{равн}}. \quad (2.3)$$

Произведение активностей записывается аналогично, но в выражение для Π входят фактические (а не равновесные) активности реагентов:

$$P = \left(\frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} \right)_{\text{факт}} \quad (2.3a)$$

Активности чистых (т.е. не находящихся в растворе) конденсированных веществ можно считать равными 1, а активности газов – численно равными их парциальным давлениям, выраженным в атмосферах.

Согласно уравнению (2.1), если $P < K$, то величина $\Delta G < 0$. В этом случае химическая реакция может протекать в прямом направлении (слева направо). В случае когда $P > K$ ($\Delta G > 0$), процесс может протекать только в обратном направлении (справа налево). Наконец, при равенстве P и K ($\Delta G = 0$) система будет находиться в состоянии равновесия. Последнее соотношение может быть использовано для определения максимального содержания окислителя в газовой фазе, при котором процесс коррозии ещё невозможен.

Для расчета константы равновесия химической реакции можно воспользоваться разными методами. Одним из них является метод Темкина–Шварцмана, в котором используется уравнение следующего вида:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta c'M_{-2}) \quad (2.4)$$

где ΔG_T^0 – стандартное изменение энергии Гиббса при заданной температуре;
 ΔH_{298}^0 – стандартный тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении и $T = 298$ К;
 ΔS_{298}^0 – изменение стандартной энтропии системы в ходе данной реакции при $T=298$ К;
 Δa , Δb , $\Delta c'$ – изменения в ходе процесса температурных коэффициентов теплоемкостей реагентов;
 M_i – величины, зависящие только от температуры процесса:

$$M_0 = \ln \left(\frac{T}{298} \right) + \frac{298}{T} - 1; \quad (2.5)$$

$$M_1 = \frac{T}{2} + \frac{298^2}{2T} - 298; \quad (2.6)$$

$$M_{-2} = \frac{1}{2T^2} - \frac{1}{298T} + \frac{1}{2 \cdot 298^2}. \quad (2.7)$$

Величины M_i табулированы для температур 300–3000° К с шагом в 100° К в справочнике [1, с. 92].

Расчет входящих в уравнение (2.4) величин ΔX ($X = \Delta H_{298}^0, S_{298}^0, a, b, c'$) производится по формуле (см. реакцию (2.2)):

$$\Delta X = pX_C + qX_D - mX_A - nX_B. \quad (2.8)$$

Например, для реакции:



$$\Delta H_{298}^0 = \left(\Delta H_{298, \text{Cr}_2\text{O}_3}^0 + 3\Delta H_{298, \text{CO}}^0 \right) - \left(2\Delta H_{298, \text{Cr}}^0 + 3\Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 \right).$$

Значения $\Delta H_{298}^0, S_{298}^0, a, b, c'$ для отдельных веществ приведены в таблицах термодинамических свойств [1, 2].

Использование данного метода позволяет рассчитывать константы равновесия большого количества реакций, которые могут происходить с веществами, термодинамические свойства которых приведены в справочниках. Однако, если при нагреве до заданной температуры с реагентами происходят полиморфные превращения, то применение уравнения (2.4) может привести к значительной погрешности, т.к. значения коэффициентов a, b, c' при этом могут сильно измениться.

В этом случае, можно рассчитать величину стандартного изменения энергии Гиббса (a значит, и константу равновесия) по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

где стандартный тепловой эффект и стандартное изменение энтропии в ходе реакции при заданной температуре рассчитываются в соответствии с уравнением (2.8). В уравнение должны быть подставлены теплоты образования или энтропии отдельных реагентов, найденные при заданной температуре с учётом всех произошедших в системе полиморфных превращений.

В ряде случаев расчет константы равновесия данной реакции может быть значительно облегчен. Например, записанную выше реакцию (2.9) окисления хрома диоксидом углерода можно формально представить в виде разности двух простейших реакций окисления:



и



причем стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (2.11) перед вычитанием должны быть утроены. Энергия Гиббса – свойство системы и, следовательно, её изменение не зависит от пути процесса. Поэтому изменение стандартной энергии Гиббса реакции окисления хрома газообразным CO_2 может быть представлено в виде комбинации стандартных изменений энергии Гиббса реакций (2.10) и (2.11), т.е.:

$$\Delta G_{2,9}^0 = \Delta G_{2,10}^0 - 3\Delta G_{2,11}^0 \quad (2.12)$$

Значения ΔG^0 для простых реакций окисления могут быть определены из эмпирических температурных зависимостей типа $\Delta G^0 = M + N \cdot T$, коэффициенты M и N для которых приведены в справочниках, например, в [3, 4].

Максимальное содержание газа-окислителя, при котором коррозия металла не протекает (т.е. равновесное содержание этого газа при данной температуре), может быть найдено по известному значению константы равновесия. Для этого выразим константу равновесия реакции (2.9) через активности реагирующих веществ:

$$K = \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{CO}}^3}{a_{\text{Cr}}^2 \cdot a_{\text{CO}_2}^3}. \quad (2.13)$$

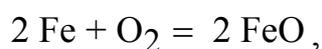
Для чистых конденсированных веществ (Cr и Cr_2O_3) активности можно принять равными 1. Для газообразных веществ активности выразим через общее давление (P) в системе и процентное содержание данного газа (% i) в смеси:

$$a_i = P \cdot (\% i) / 100. \quad (2.14)$$

Учитывая, что $(\% \text{CO}) + (\% \text{CO}_2) = 100$, получим из уравнения (2.13) выражение для расчета равновесного содержания газа-окислителя в реакции (2.9)

$$(\% \text{CO}_2)_{\text{равн}} = \frac{100}{K^{1/3} + 1}. \quad (2.15)$$

В данном случае равновесное содержание CO_2 не зависит от общего давления в системе, однако если реакция окисления протекает с изменением числа газовых молей, общее давление также будет влиять на равновесное содержание газа-окислителя. Например, для реакции окисления железа кислородом:



$$K = \frac{1}{a_{\text{O}_2}} \text{ и } (\% \text{O}_2)_{\text{равн}} = \frac{100}{K \cdot P}. \quad (2.16)$$

При повышении температуры константа равновесия экзотермической реакции окисления уменьшается (в соответствии с уравнением изобары химической реакции), а равновесное давление кислорода увеличивается. При некоторой температуре T_x оно становится равным фактическому давлению кислорода в атмосфере $P_{\text{O}_2}^{\text{атм}}$. При более высокой температуре окисление металла в данной атмосфере становится термодинамически невозможным по причине термодинамической нестабильности оксида. По величине температуры T_x можно судить о прочности связей частиц в том или ином оксиде.

3. КИНЕТИКА ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ

Термодинамический метод анализа коррозионных процессов может указать лишь на возможность коррозии металла в данных условиях, но ничего не говорит о скорости этого процесса. Поэтому термодинамический анализ возможного коррозионного процесса следует дополнить кинетическими расчетами.

3.1. Сравнение защитных свойств оксидных плёнок

Процесс коррозии металлов в окислительных газах при высоких температурах может сопровождаться образованием сплошных (защитных) и несплошных (незащитных, пористых) пленок продуктов окисления. В зависимости от сплошности пленки скорость коррозии при данной температуре будет либо уменьшаться со временем, либо оставаться постоянной.

Условием, или критерием, сплошности, позволяющим оценить возможность образования на металле сплошной оксидной плёнки, может служить отношение молярного объема оксида к объему металла, пошедшего на его образование. Для образования сплошной пленки это отношение должно находиться в пределах:

$$1 \leq \frac{V_{\text{ок}}}{nV_{\text{ме}}} < 2,5, \quad (3.1)$$

где $V_{\text{ок}}, V_{\text{ме}}$ – молярные объемы оксида и металла, соответственно;

n – число атомов металла в молекуле оксида.

Если указанное отношение меньше единицы, то образующегося объема оксида не хватает для того, чтобы полностью покрыть поверхность металла, оксидная пленка получается пористой. При достаточно большой величине данного отношения ($\geq 2,5$) в образующейся пленке возникают большие внутренние напряжения, которые приводят к ее разрушению.

Выполнение условия сплошности (3.1) необходимо, но не достаточно для эффективной защиты металла от дальнейшего окисления. Если оксиды металла подчиняются условию сплошности, но имеют недостаточно *высокие температуры плавления и кипения (возгонки)*, они не смогут эффективно защищать металл от высокотемпературной коррозии, т.к. в жидких пленках сильно возрастают скорости диффузионных процессов, жидкий оксид стекает с наклонных поверхностей или испаряется.

Скорость диффузионных процессов в твердых пленках связана с их электропроводностью, так как массоперенос и электроперенос в них обычно осуществляется одними и теми же частицами – ионами. Следовательно, *по электропроводности* сплошных оксидных пленок можно судить об их

защитных свойствах. Чем быстрее диффундируют ионы в *сплошной* оксидной плёнке, тем выше её электропроводность, тем быстрее (при прочих равных условиях) корродирует металл, покрытый этой плёнкой.

3.2. Законы роста оксидных плёнок

Под законом роста понимают зависимость толщины продукта коррозии от времени при данной температуре, т.е. уравнение $h = f(\tau)$. Зная вид этого уравнения, можно прогнозировать срок службы металлических изделий в данных условиях.

При образовании несплошной оксидной плёнки газообразный окислитель практически беспрепятственно попадает к поверхности металла, диффундируя в газовой фазе через поры и трещины. Скорость диффузии в газовой фазе достаточно велика, поэтому процесс окисления лимитируется химической реакцией окисления металла. По мере роста оксидной плёнки скорость химической реакции не изменяется (при постоянных температуре и концентрации газа-окислителя), поэтому за равные промежутки времени толщина оксидной плёнки увеличивается на постоянную величину, т.е. выполняется линейный закон роста оксидной плёнки:

$$h = k \cdot \tau \quad (3.2)$$

В случае, если на металле образуется сплошная оксидная плёнка, необходимым этапом процесса коррозии будет диффузия металла и окислителя через оксидную плёнку навстречу друг другу. При достаточно большой толщине оксидной плёнки стадия диффузии начинает лимитировать скорость коррозионного процесса, т.е. скорость последнего будет определяться скоростью движения частиц в плёнке. Согласно первому закону Фика величина диффузионного потока частиц определяется следующим уравнением:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.3)$$

При стационарной диффузии концентрация диффундирующего вещества (С) изменяется линейно по толщине оксидной плёнки от концентрации C_1 на

границе оксида с газом до концентрации C_0 на границе оксида с металлом. Рассмотрим случай, когда лимитирующей стадией является диффузия ионов кислорода через оксидную плёнку. Концентрация ионов кислорода C_0 для легкоокисляющихся металлов мала по сравнению с концентрацией C_1 . Тогда пренебрегая ею, можно записать для скорости диффузии:

$$V = \frac{\rho}{M} \cdot \frac{dh}{d\tau} = \frac{D}{h} \cdot C_1 \quad (3.4)$$

После разделения переменных и интегрирования (в момент времени $\tau=0$ толщина оксидной плёнки $h=0$) получаем уравнение квадратнопараболического закона роста оксидной плёнки:

$$h^2 = \frac{2M}{\rho} DC_1 \tau = k \cdot \tau \quad (3.5)$$

В общем случае, когда скорости кристаллохимического превращения и диффузионных процессов соизмеримы, закон роста пленки продуктов коррозии может быть представлен в виде степенного уравнения:

$$h^n = k \tau \quad (3.6)$$

Для определения коэффициентов k и n по экспериментальной зависимости h от τ уравнение (3.6) необходимо прологарифмировать:

$$n \lg h = \lg k + \lg \tau \quad (3.7)$$

Тогда в координатах « $\lg h - \lg \tau$ » график будет прямолинейным. Проведя прямую линию через экспериментальные точки так, как это показано на рисунке 3.1, и, выбрав на этой прямой две достаточно удаленные друг от друга точки (например, 1 и 2), можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} n \lg h_1 = \lg k + \lg \tau_1, \\ n \lg h_2 = \lg k + \lg \tau_2. \end{cases}$$

Отсюда

$$n = \frac{\lg \tau_1 - \lg \tau_2}{\lg h_1 - \lg h_2} \quad (3.8)$$

и

$$\lg k = n \lg h_1 - \lg \tau_1 = n \lg h_2 - \lg \tau_2. \quad (3.9)$$

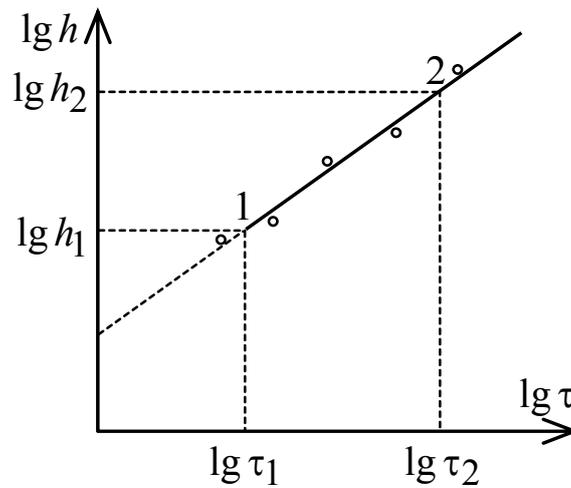


Рис. 3.1. Зависимость логарифма толщины оксидной пленки от логарифма времени при степенном законе роста

Если $n = 2$ – процесс коррозии идет в диффузионном режиме и скорость роста пленки продуктов коррозии ($dh/d\tau$) уменьшается со временем. Если $n = 1$ – режим процесса коррозии кинетический (скорость процесса лимитируется реакцией образования продукта коррозии). При этом скорость роста пленки остается постоянной. При смешанном режиме процесса окисления, когда кинетические и диффузионные торможения соизмеримы, $1 < n < 2$. Значение n может оказаться и больше двух, если в пленке продуктов коррозии образуются несплошности (закрытые поры и трещины), оказывающие дополнительное торможение процессам диффузии через пленку.

3.3. Показатели химической коррозии

На практике кинетику коррозии обычно изучают, регистрируя прирост массы образца в процессе его окисления (Δm^+). Эту величину, отнесенную к площади образца (S) и времени окисления (τ) называют положительным показателем изменения массы:

$$K_m^+ = \frac{\Delta m^+}{S \cdot \tau} \quad (3.10)$$

Прирост массы образца равен массе неметалла (кислорода, серы и т.д.), вошедшего в состав образовавшегося продукта коррозии. Если образец очистить от продуктов коррозии, то он потеряет в массе величину Δm^- , разделив которую на площадь образца и время окисления, получим отрицательный показатель изменения массы:

$$K_m^- = \frac{\Delta m^-}{S \cdot \tau} \quad (3.11)$$

Эти показатели связаны друг с другом следующим выражением:

$$K_m^- = K_m^+ \frac{n_o \cdot A_{me}}{n_{me} \cdot A_o}, \quad (3.12)$$

где A_{me} и A_o – атомные массы металла и неметалла, образующих продукт коррозии;

n_{me} и n_o – их валентности.

Для оценки и сравнения коррозионной стойкости различных металлов (особенно сильно различающихся по плотности) пользуются глубинным показателем коррозии K_n , характеризующим глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени. Наиболее распространенной в нашей стране является десятибалльная шкала коррозионной стойкости, где металлам и сплавам при коррозии в данной среде присваиваются баллы в соответствии с величиной глубинного показателя (выраженного в миллиметрах в год). Первый балл имеют металлы с очень высокой коррозионной стойкостью ($K_n < 0,001$ мм/год), десятый балл – металлы с очень низкой коррозионной стойкостью ($K_n > 10$ мм/год). Для определения глубинного показателя коррозии при постоянной скорости окисления может быть использована следующая формула:

$$K_n = K_m^- \frac{8,76}{\rho_{me}}, \text{ мм/ГОД}, \quad (3.13)$$

Здесь показатель K_m^- выражен в $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$; $\rho_{\text{ме}}$ – плотность металла, г/см^3 ; 8,76 – коэффициент, учитывающий перевод метров и сантиметров в миллиметры и часов в годы.

Кинетику химической коррозии можно также изучать, экспериментально определяя объемный показатель коррозии (объем поглотившегося или выделившегося газа V , отнесенный ко времени и к площади поверхности образца):

$$K_V = \frac{V}{S \cdot \tau} \quad (3.14)$$

Для пересчёта объёмного показателя в массовый необходимо сначала записать уравнение химической реакции, имеющей место при коррозии. Например:



В соответствии с данным уравнением при коррозии металла в кислородосодержащей среде на x молей металла затрачивается $y/2$ молей кислорода. Поэтому массу окислившегося металла ($m_{\text{ме}}$) можно определить следующим образом:

$$m_{\text{ме}} = \frac{2x A_{\text{ме}} P V}{y R T} , \quad (3.16)$$

где V – объем кислорода, пошедшего на окисление данного металла при температуре T и давлении P ;

R – универсальная газовая постоянная.

При коррозии в окислительно-восстановительных газовых смесях, таких как $\text{CO}_2 - \text{CO}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$, $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ изменения числа молей газов в ходе реакции не происходит, поэтому для наблюдения за кинетикой таких реакций объёмный показатель не может быть применён.

3.4. Зависимость скорости газовой коррозии от температуры

С увеличением температуры скорость коррозии повышается, т.к. при этом увеличиваются и константа скорости химической реакции, и коэффициенты диффузии во всех фазах (газовой, оксидной, металлической). Зависимость

константы k в уравнении (3.6) от температуры может быть выражена экспоненциальным уравнением:

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (3.17)$$

где k_0 – постоянная величина, не зависящая от температуры;

E – кажущаяся энергия активации процесса коррозии. Значения величин k_0 и E для линейного и параболического законов окисления некоторых металлов приведены, например, в [5, с. 127].

В большинстве случаев с изменением температуры изменяется и кинетический закон окисления металла, т.е. в уравнении (3.6) величина n не остается постоянной, поэтому использование зависимости (3.17) затруднено. В этом случае для обнаружения качественных изменений в протекании процесса с изменением температуры принято использовать эмпирическое уравнение температурной зависимости любого показателя коррозии Y за время $\tau = 1$, аналогичное уравнению (3.17):

$$Y = Y_0 \exp(-E''/RT), \quad (3.18)$$

где Y – показатель коррозии (K_m, K_n и др.) за $\tau = 1$.

После логарифмирования уравнения (3.18) получим:

$$\ln Y = \ln Y_0 - E''/RT \quad (3.18a)$$

График, построенный по экспериментальным данным в координатах « $\ln Y - 1/T$ », может быть представлен в виде ломаной линии (рис. 3.2) с прямолинейными участками, соответствующими различным значениям эффективной (усредненной) энергии активации E'' , и изломами, характеризующими качественные изменения в металле или в пленке продуктов коррозии. Например, при окислении сталей такие изломы могут наблюдаться при магнитном, аллотропическом, эвтектоидном превращениях в металле или при появлении подслоя вюстита в окалине.

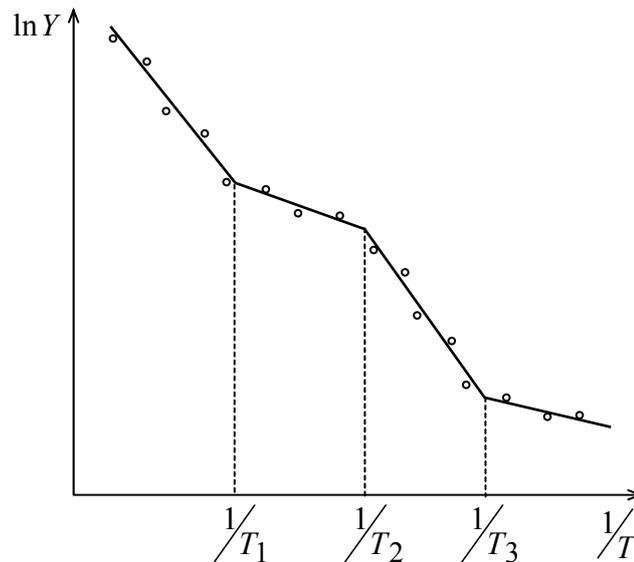


Рис. 3.2. Температурная зависимость показателя коррозии Y при наличии структурных изменений в металле и оксидной пленке

Значения эффективной энергии активации в каждом температурном диапазоне можно определить, подставив координаты двух точек, принадлежащих данному прямолинейному участку на графике, в систему уравнений аналогичных уравнению (3.18а):

$$\ln Y_1 = \ln Y_0 - E''/RT_1$$

$$\ln Y_2 = \ln Y_0 - E''/RT_2,$$

откуда:

$$E'' = R \cdot \frac{\ln Y_2 - \ln Y_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (3.19)$$

3.5 Напряжения в защитных плёнках и разрушение плёнок.

В защитных плёнках, образующихся при окислении металлов и сплавов, могут возникать механические напряжения различных видов:

- 1) внутренние сжимающие напряжения при росте плёнки с увеличением объёма ($V_{ок} / n \cdot V_{Me} > 1$);
- 2) отрывающие усилия, как следствие сжимающих напряжений на неровной поверхности металла;

- 3) напряжения, возникающие при изменении температуры из-за различия коэффициентов теплового расширения металла и продукта окисления;
- 4) механические напряжения при работе детали (удары, изгибы и т.д.).

Все эти напряжения могут вызвать разрушение защитных плёнок и увеличение скорости коррозии. Диффузионный режим окисления при разрушении защитной плёнки заменяется смешанным или кинетическим.

Таким образом, при эксплуатации металлических изделий необходимо принимать меры по сохранности защитных плёнок. На сохранность защитных плёнок влияет ряд факторов:

- а) величина и характер напряжений и внешних механических нагрузок;
- б) прочность и пластичность плёнки;
- в) прочность сцепления плёнки с металлом (адгезия);
- г) различие коэффициентов теплового расширения.

При этом могут наблюдаться различные типы разрушений. Если прочность плёнки велика, а адгезия к поверхности металла мала, образуются *пузыри*. При недостаточной прочности плёнки появляются *пузыри с разрывом*, что резко увеличивает скорость окисления металла. В некоторых случаях в оксидной плёнке возникают *газонепроницаемые микропузыри*, которые препятствуют диффузии ионов металла и тормозят процесс его окисления. На неровностях металлической поверхности может происходить *отслаивание* оксидной плёнки. *Растрескивание* характерно для плёнок обладающих большой адгезией к металлу и сравнительно малой прочностью. Этот вид разрушения обычно не вызывает резкого увеличения скорости окисления металла. *Растрескивание на углах* может приводить к более быстрому окислению острых выступов и часто служит началом отслаивания плёнок. Анализ типов разрушений и вызывающих их причин позволяет сформулировать основные условия сохранения на металле защитных плёнок. Лучше всего сохраняются защитные плёнки средней толщины (достаточно тонкие, чтобы не иметь внутренних напряжений, но достаточно толстые, чтобы

затормозить диффузию), возникающие на гладкой поверхности металла, прочные и эластичные, обладающие хорошим сцеплением с металлом и с минимальной разницей в линейном коэффициенте теплового расширения по сравнению с металлом.

3.6. Дефекты в оксидных плёнках

Оксидные плёнки, возникающие на металлах, имеют кристаллическую структуру, которая может стремиться к структуре идеальной кристаллической решётки только в области низких температур (близких к 0° К). При повышении температуры отклонение от идеальной решётки увеличивается, т.е. образуются дефекты кристаллической решётки.

Все оксиды можно разделить на оксиды стехиометрического состава и оксиды нестехиометрического состава. В первых, отношение количества катионов к количеству анионов (n_k/n_a) соответствует формуле оксида с целочисленными коэффициентами (например, в оксиде Al_2O_3 на каждые два катиона алюминия приходится три аниона кислорода). В оксидах нестехиометрического состава имеется отклонение от формулы оксида с малыми целочисленными коэффициентами, т.е. отношение (n_k/n_a) несколько больше или несколько меньше формульного.

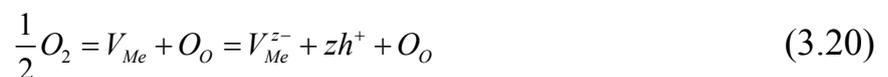
Для определения факторов, которые могут влиять на равновесную концентрацию дефектов, необходимо рассмотреть механизмы образования дефектов в оксидах с различными типами стехиометрии.

В оксидах стехиометрического состава при повышении температуры часть ионов, приобретя необходимый избыток колебательной энергии, переходит в междоузлия кристаллической решётки, а в узлах решётки, покинутых ионами, образуются вакансии. При этом ионы могут перемещаться либо по вакансиям, либо по междоузлиям. Данный механизм образования дефектов предложен Я.И. Френкелем. Если кристаллическая решётка оксида имеет плотную структуру, и ионы не могут разместиться в междоузлиях, то возможно образование дефектов

по механизму, предложенному Шоттки: катионы и анионы в эквивалентных количествах выходят на поверхность оксида, оставляя свои нормальные места в решётке и образуя катионные и анионные вакансии. В данном случае, ионы могут перемещаться только по вакансиям (но не по междоузлиям). В стехиометрических оксидах с электронной проводимостью электроны могут переходить от одних катионов к другим. Эти электроны слабо связаны с соответствующими катионами и могут перемещаться по решётке. Таким образом, по механизму Вагнера, образуются электронные дефекты: свободные электроны и электронные дырки (катионы, потерявшие электроны).

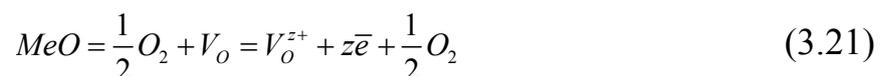
В нестехиометрических соединениях механизмы образования дефектов сформулированы Вагнером.

В результате частичного доокисления стехиометрических оксидов происходит образование новых узлов анионной подрешётки (O_o) и нейтральных вакансий (V_{Me}) в катионной подрешётке, которые при повышении температуры могут распадаться на заряженные катионные вакансии (V_{Me}^{z-}) и электронные дырки (h^+):

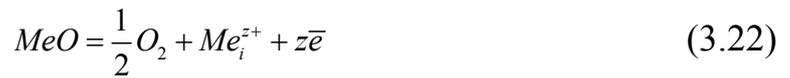


Электрическая нейтральность кристаллической решётки *при недостатке катионов* достигается в результате образования в некоторых узлах катионов более высокой валентности. Например, в решётке вюстита $Fe_{1-x}O$ недостаток катионов компенсируется наличием катионов Fe^{3+} (т.е. электронных дырок).

При частичной диссоциации стехиометрического оксида может образоваться оксид нестехиометрического состава *с недостатком анионов* (образуются анионные вакансии (V_o^{z+}) и свободные электроны (\bar{e}):



а при выходе катионов из узлов кристаллической решётки в междоузлия – нестехиометрические оксиды *с избытком катионов* (с образованием междоузельных катионов (Me_i^{z+})):



В оксидах нестехиометрического состава с недостатком катионов (например, FeO и NiO) в соответствии с уравнением (3.20) при повышении давления кислорода в газовой фазе возрастает и равновесное содержание дефектов (катионных вакансий). Таким образом, окислительная обработка металлов, на которых образуется такая оксидная плёнка, приводит к ухудшению её защитных свойств, т.е. к снижению жаростойкости металла.

В оксидах нестехиометрического состава с недостатком анионов (TiO₂) или с избытком катионов (ZnO) согласно уравнениям (3.21) и (3.22) при повышении давления кислорода в газовой фазе равновесное содержание дефектов (анионных вакансий или междоузельных катионов) уменьшается. Поэтому окислительная обработка металлов, на которых образуются такие оксидные плёнки, приводит к улучшению её защитных свойств и повышению жаростойкости металла.

3.7. Ионно-электронная теория высокотемпературного окисления металлов

Рассмотрение механизма диффузии и электропроводности в полупроводниковых кристаллах позволило Вагнеру дать количественную теорию параболического окисления металлов с образованием достаточно толстых оксидных плёнок. При этом был сделан ряд допущений. Прежде всего, предполагается, что скорость окисления металла определяется скоростью диффузии катионов металла и анионов окислителя через плёнку продукта коррозии. Перемещение ионов сопровождается перемещением электронов, причём никакого воздействия на взаимное перемещение друг друга эти заряженные частицы не оказывают. Равновесие реакций ионизации металла и окислителя на границах фаз устанавливается быстро, поэтому приграничные концентрации частиц близки к равновесным. Предполагается также, что скорость окисления металла пропорциональна изменению энергии Гиббса

соответствующей химической реакции. Таким образом, система «металл-оксид-газ» уподобляется гальваническому элементу в котором оксидная плёнка играет роль твёрдого электролита (благодаря переносу ионов) и внешней цепи (благодаря электронной проводимости), а роль электродов играют границы раздела фаз («металл-оксид»-анод, «оксид-газ»-катод).

Величина электрического тока (I), возникающего в данном гальваническом элементе, пропорциональна электродвижущей силе (E) и обратно пропорционален полному электросопротивлению (R_{Σ}) цепи:

$$I = \frac{E}{R_{\Sigma}} \quad (3.23)$$

В свою очередь, электродвижущая сила связана с изменением энергии Гиббса (ΔG) химической реакции протекающей в гальваническом элементе:

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (3.24)$$

Здесь $F = 96\,500$ Кл/г-экв – постоянная Фарадея; z – количество электронов, передаваемых металлом кислороду при образовании молекулы оксида.

Полное электросопротивление оксидной плёнки с удельной электропроводностью χ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), площадью S (м^2) и толщиной h (м) складывается из ионного и электронного, и переходя к соответствующим удельным электропроводностям (χ_i и χ_e), можно записать:

$$R_{\Sigma} = R_i + R_e = \left(\frac{1}{\chi_i} + \frac{1}{\chi_e} \right) \frac{h}{S} \quad (3.25)$$

Обычно, в справочниках указывают полную удельную электропроводность (χ) и долю ионной проводимости ($t_i = \chi_i / \chi$), поэтому выражение (4.6) можно привести к виду:

$$R_{\Sigma} = \frac{h}{S \cdot \chi \cdot t_i \cdot (1 - t_i)} \quad (3.26)$$

Скорость гетерогенной реакции окисления (V) определяется числом молей (n) оксида, образовавшимся на единице площади за единицу времени (τ), причём число молей оксида может быть выражено как отношением массы

оксида (m) к его молярной массе ($M_{окс}$), так и отношением электрического заряда (Q), прошедшего через оксидную плёнку к заряду, необходимому для образования одного моля оксида (z):

$$V = \frac{dn}{Sd\tau} = \frac{d(m/M_{окс})}{Sd\tau} = \frac{d(\rho_{окс} \cdot h \cdot S / M_{окс})}{Sd\tau} = \frac{d(Q/zF)}{Sd\tau} \quad (3.27)$$

Так как $dQ/d\tau = I$, то скорость роста оксидной плёнки ($dh/d\tau$) может быть выражена соотношением:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{I}{SzF} \cdot \frac{M_{окс}}{\rho_{окс}} \quad (3.28)$$

После подстановки в равенство (3.28) величины I из уравнения (3.23) с учётом выражений (3.24) и (3.26), деления переменных и интегрирования получим:

$$h^2 = -\frac{2\Delta G \cdot \chi \cdot t_i \cdot (1-t_i) \cdot M_{окс}}{(zF)^2 \cdot \rho_{окс}} \cdot \tau = k \cdot \tau \quad (3.29)$$

Данное выражение представляет собой уравнение квадратнопараболического закона роста оксидной плёнки (см. уравнение (3.5)) в котором коэффициент пропорциональности k может быть определён на основании известных физических свойств оксидной плёнки и термодинамических данных реакции окисления.

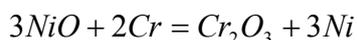
3.8. Окисление сплавов. Теории жаростойкости

При окислении металлических сплавов окисляться могут все его компоненты, если их окисление возможно в данных условиях. Но поскольку разные металлы обладают неодинаковым сродством к окислителю, то состав образующейся оксидной фазы может сильно отличаться от состава металлической по соотношению компонентов. Так, например, если легирующий элемент (его содержание в сплаве меньше, чем основного металла) обладает значительно меньшим сродством к кислороду, то содержание его оксида в образующейся оксидной плёнке достаточно мало и это не может заметно изменить дефектность этой плёнки. Если же легирующий элемент

обладает бóльшим сродством к кислороду, концентрация его оксида в оксидной плёнке достаточно велика и катионы легирующего элемента способны вытеснить катионы основного металла из узлов кристаллической решётки оксидной фазы и занять их места. Это, в свою очередь, может привести к изменению дефектности оксидной плёнки.

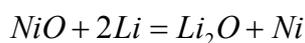
Согласно *теории жаростойкости Вагнера-Хауффе*, дефектность оксидной плёнки, образующейся на металле, можно изменить, легируя металл элементом, валентность которого отличается от валентности основного металла. Так как для повышения жаростойкости необходимо снизить дефектность оксидной плёнки, то выбор валентности легирующего элемента необходимо производить с учётом вида нестехиометричности оксида основного металла.

При легировании металла, образующего оксид с недостатком катионов (например, Ni – NiO), элементом с большей валентностью (например, трёхвалентным хромом), катионы последнего должны замещать катионы основного металла в соотношении два к трём. Это необходимо для соблюдения электронейтральности оксидной фазы и следует из уравнения реакции замещения:



На места двух из трёх вытесненных катионов никеля становятся два катиона хрома, а на месте третьего катиона никеля образуется катионная вакансия. Таким образом, при легировании элементом с большей валентностью, дефектность оксидной плёнки увеличивается, что приводит к ухудшению её защитных свойств.

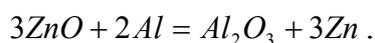
При легировании этого же металла элементом с меньшей валентностью (например, одновалентным литием) замена катионов никеля катионами лития происходит в соотношении один к двум.



В этом случае, один из катионов лития становится на место вытесненного катиона никеля, а второй катион лития занимает вакантный узел в катионной

подрешётке оксида никеля. Тем самым, уменьшается дефектность оксидной плёнки, следовательно, улучшаются её защитные свойства.

Если при окислении металла образуется оксидная плёнка с избытком катионов, то к положительному эффекту может привести (в противоположность ранее рассмотренному случаю) легирование элементом с большей валентностью. Например, при легировании цинка алюминием происходит вытеснение катионов двухвалентного цинка из катионной подрешётки оксида катионами трёхвалентного алюминия в соотношении три к двум:



Два катиона алюминия занимают узлы решётки, покинутые катионами цинка, а в третий вакантный узел перемещается «избыточный» катион цинка из междоузлия. Таким образом, концентрация дефектов – междоузельных катионов – снижается и защитные свойства оксидной плёнки улучшаются. Отметим, что трёхвалентный хром в данном случае непригоден для легирования с целью повышения жаростойкости, так как из-за меньшего (по сравнению с цинком) сродства к кислороду хром не сможет вытеснять катионы цинка из катионной подрешётки ZnO.

Одним из недостатков теории жаростойкости Вагнера-Хауффе является её справедливость только в ограниченном концентрационном интервале. Так, для сплавов никеля с хромом зависимость скорости окисления от концентрации хрома имеет вид, изображённый на рисунке 3.3.

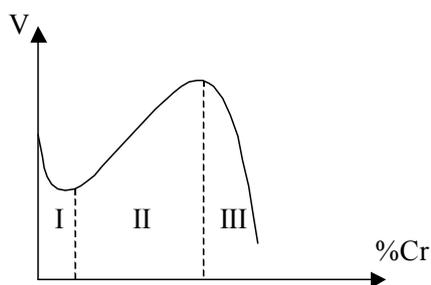


Рис. 3.3. Зависимость скорости окисления хромоникелевого сплава от содержания в нём хрома

Уменьшение скорости коррозии при малых концентрациях хрома (область I) объясняется заполнением вакансий катионами хрома без вытеснения катионов

никеля. В области концентраций II справедлива теория Вагнера-Хауффе, а снижение скорости окисления при достаточно больших концентрациях хрома (область III) происходит вследствие выделения оксида хрома в самостоятельную фазу и образования на поверхности оксидной плёнки тонкого слоя стехиометрического оксида хрома, имеющего низкую дефектность.

Условия, при которых может произойти образование плёнки оксида легирующего элемента, определяет *теория жаростойкости Смирнова*. В этой теории предполагается, что рост толщины оксидной плёнки обусловлен только диффузией частиц основного (Me) и легирующего (Mt) металлов, т.е. встречной диффузией частиц кислорода пренебрегают. Состав образующегося оксида непостоянен по толщине оксидной плёнки, но в каждом слое постоянен во времени. Соотношение концентраций Me и Mt в решётке вновь образующихся на поверхности слоёв оксида зависит от соотношения диффузионных потоков Me и Mt. Если размеры частиц Mt меньше, чем Me, то коэффициент диффузии для Mt больше, и концентрация Mt в каждом следующем слое оксида будет увеличиваться, а концентрация Me – уменьшаться. В том случае, если концентрация Mt в сплаве (C) превосходит некоторую критическую концентрацию (C*), на поверхность оксидной плёнки (при достижении ею некоторой толщины) может выйти слой, состоящий из чистого оксида легирующего элемента. Естественно, для увеличения жаростойкости, оксид легирующего элемента должен удовлетворять условию сплошности, иметь высокие температуры плавления и кипения (возгонки) и низкую электропроводность.

Ещё одна *теория жаростойкости* была разработана *В.И. Архаровым* в применении к сталям. Известно, что при высоких температурах, когда в структуре окалины появляется вюстит, скорость окисления сталей резко возрастает. Это объясняется высокой дефектностью структуры вюстита, а именно, наличием большого количества катионных вакансий. С ростом температуры нестехиометричность вюстита возрастает, соответственно,

усиливается процесс окисления. При легировании сталей некоторыми металлами в окалине могут появиться двойные оксиды типа шпинели, обладающие кристаллической решёткой, аналогичной решётке $MgAl_2O_4$. Такая решётка обладает высокими защитными свойствами, что связывают с плотной упаковкой шпинельной структуры и слабой диффузией металлов и кислорода через неё. Согласно принципу жаростойкости Архарова для повышения жаростойкости сталей их необходимо легировать такими элементами и в таком количестве, чтобы избежать появления в окалине вюстита, связав его в двойные оксиды со структурой шпинели. В некоторых случаях положительный эффект можно получить и при недостаточном легировании, например, может быть повышена температура начала образования вюстита (для чистого железа она составляет $572^{\circ}C$) до $800-900^{\circ}C$, т.е. расширен температурный интервал эксплуатации стальных изделий при умеренном окислении.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

4.1. Двойной электрический слой и электродный потенциал

Если металл контактирует с электролитом, то на границе фаз происходит перераспределение электрических зарядов, приводящее к возникновению *двойного электрического слоя* (ДЭС). В пределах ДЭС электрический потенциал изменяется от потенциала металла до потенциала электролита. Поскольку толщина ДЭС достаточно мала, то говорят о скачке электрического потенциала. Разность электрических потенциалов между металлом и электролитом называют **электродным потенциалом**. Как было отмечено выше, одним из отличий химической коррозии от электрохимической является зависимость скорости электрохимической коррозии от величины электродного потенциала. Поэтому сравнение электродных потенциалов в различных системах имеет важное значение для регулирования процесса электрохимической коррозии.

Рассмотрим границу металла с электролитом, на которой может протекать электродный процесс:



Условием равновесия процесса (4.1) является равенство электрохимических потенциалов частиц, находящихся в разных фазах. Электрохимический потенциал $\bar{\mu}_i$ заряженных частиц включает в себя наряду с химическим потенциалом μ_i запас электрической энергии и может быть записан в виде:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + q_i \psi_\phi, \quad (4.2)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал;

a_i – термодинамическая активность i -тых частиц;

$q_i = zF$ – электрический заряд одного моля частиц;

ψ_ϕ – электрический потенциал данной фазы. Для равновесия (4.1) можно записать:

$$\mu_{[Me]}^0 + RT \ln a_{[Me]} = \mu_{(Me^{z+})}^0 + RT \ln a_{(Me^{z+})} + zF\psi_{эл} + z\mu_e - zF\psi_{Me} \quad (4.3)$$

Тогда для равновесного электродного потенциала можно записать следующее выражение:

$$\varphi^p = \psi_{Me} - \psi_{эл} = \frac{\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me}^0 + z\mu_e}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \quad (4.4)$$

Если активности веществ равны единице, то второе слагаемое в правой части уравнения (4.4) равно нулю и равновесный электродный потенциал равен первому слагаемому, которое называют *стандартным электродным потенциалом* и обозначают φ^0 . В общем случае, равновесные потенциалы электродных процессов могут быть найдены по уравнению:

$$\varphi^p = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a^{\nu}(\text{ox})}{\prod a^{\nu}(\text{red})} \quad (4.5)$$

где $\prod a^{\nu}(\text{ox})$ и $\prod a^{\nu}(\text{red})$ – произведения активностей реагентов, участвующих в электродной реакции, для окисленного и восстановленного состояний системы;

ν – стехиометрические коэффициенты.

4.2. Электроды сравнения

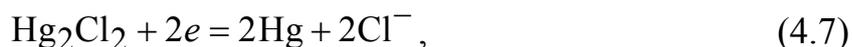
Абсолютное значение электродного потенциала не может быть найдено, поэтому всегда измеряют разность потенциалов между двумя электродами.

Обычно в справочниках даны значения электродных потенциалов относительно водородного электрода сравнения, стандартный потенциал которого ($\varphi_{H_2}^0$) условно принят равным нулю при всех температурах. Данный электрод представляет собой платиновую проволоку на поверхности которой реализуется процесс:



На практике часто пользуются другими (более удобными с практической точки зрения) электродами сравнения: каломельным (КЛ), хлорсеребряным (ХС) или медно-сульфатным (МС).

В каломельном электроде металлическая ртуть контактирует со своей труднорастворимой солью – каломелью Hg_2Cl_2 и раствором легкорастворимой соли с теми же анионами (обычно, KCl). Потенциал на этом электроде определяется следующим процессом:



Электродный потенциал данного процесса может быть рассчитан по уравнению (4.5):

$$\varphi_{кл}^p = \varphi_{кл}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a_{Hg}^2 \cdot a_{Cl^-}^2} \quad (4.7a)$$

Принимая активности чистой ртути и труднорастворимой каломели равными единице, можно привести уравнение (4.7а) к виду:

$$\varphi_{\text{кл}}^p = \varphi_{\text{кл}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (4.7б)$$

Здесь $\varphi_{\text{кл}}^0 = 0,268$ В относительно стандартного водородного электрода $\varphi_{\text{H}_2}^0$.

Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку покрытую слоем труднорастворимого хлорида серебра и контактирующую с раствором хлористого калия. Потенциал данного электрода определяется процессом:



и его равновесное значение может быть рассчитано по уравнению аналогичному (4.7б):

$$\varphi_{\text{xc}}^p = \varphi_{\text{xc}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad \varphi_{\text{xc}}^0 = 0,222 \text{ В} \quad (4.8б)$$

Медно-сульфатный электрод состоит из медной проволоки, контактирующей с раствором сульфата меди. Потенциал электрода определяется процессом:



Равновесное значение потенциала может быть рассчитано из выражения:

$$\varphi_{\text{мс}}^p = \varphi_{\text{мс}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} , \quad \varphi_{\text{мс}}^0 = 0,337 \text{ В} \quad (4.9б)$$

В отличие от каломельного и хлорсеребряного электродов потенциал медно-сульфатного электрода определяется активностью не анионов, а катионов.

Активности ионов в водных растворах определяют по формуле:

$$a = \gamma m , \quad (4.10)$$

где γ – среднеионный коэффициент активности, зависящий от концентрации электролита;

m – моляльная концентрация раствора (моль/кг растворителя).

Определим, например, потенциал 0,1 н (децинормального) каломельного электрода сравнения. Концентрация 0,1 н означает, что литр раствора электролита содержит 0,1 г-экв соли КСl. В разбавленном растворе соли одновалентного металла молярная концентрация приблизительно равна нормальной концентрации, т.к. г-экв в этом случае тождественен молю, а в литре раствора содержится приблизительно килограмм растворителя. Коэффициент активности аниона Cl^- в растворе данной концентрации возьмем из [1, с. 130]. Для 0,1 м раствора КСl – $\gamma = 0,769$. Тогда:

$$\varphi_{\text{кл}}^p(0,1) = 0,268 - \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \ln(0,769 \cdot 0,1) = 0,334 \text{ В.}$$

Аналогично могут быть определены равновесные потенциалы других электродов сравнения. При пересчете на водородную шкалу электродных потенциалов, измеренных по отношению к другим, перечисленным выше электродам сравнения, следует к значениям измеренных потенциалов $\varphi_{\text{изм}}$ прибавить значение потенциала электрода сравнения по водородной шкале $\varphi_{\text{эс}}$, т.е.:

$$\varphi = \varphi_{\text{изм}} + \varphi_{\text{эс}} \quad (4.11)$$

4.3. Термодинамика электрохимической коррозии

Термодинамическая возможность коррозионного процесса (при постоянных температуре и давлении) определяется знаком изменения энергии Гиббса (ΔG) в данном процессе. При электрохимической коррозии величина ΔG связана с разностью равновесных потенциалов анодного и катодного процессов:

$$\Delta G = -zF(\varphi_{\kappa}^p - \varphi_a^p) \quad (4.12)$$

Для определения возможности электрохимической коррозии можно, таким образом, сравнить равновесные потенциалы электродного процесса с участием металла и другого электродного процесса возможного в данной системе. Если процесс с участием металла будет иметь более отрицательный равновесный потенциал, то он будет протекать в анодном направлении, т.к. этому соответствует $\Delta G < 0$. В этом случае другой процесс будет протекать в катодном направлении: в нём будут участвовать электроны, выделяющиеся в процессе окисления металла. Если равновесный потенциал процесса с участием металла окажется положительнее равновесных потенциалов всех других электродных процессов, возможных в данной системе, то процесс электрохимической коррозии данного металла будет невозможен ($\Delta G > 0$).

Разность равновесных потенциалов катодного и анодного процессов представляет собой электродвижущую силу микрогальванического элемента, возникающего в коррозионной системе. Пользуясь термодинамическими соотношениями, определяющими зависимость изменения энергии Гиббса от температуры и давления, можно использовать измерения ЭДС для определения изменений некоторых свойств реакции, протекающей в гальваническом элементе. Например, можно определить изменение энтропии и изменение объёма в ходе реакции:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (4.13)$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = -zF \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T \quad (4.14)$$

В том случае, когда металл имеет разные степени окисления, равновесие между катионами разной валентности устанавливается при одном и том же значении анодного потенциала. Это дает возможность по стандартным электродным потенциалам рассчитывать константу равновесия реакции диспропорционирования, а значит судить о том, ион какой валентности преобладает при анодном растворении.

Допустим, что на аноде возможны следующие процессы:



и



В условиях равновесия $\varphi_{(2)} = \varphi_{(3)}$ или в соответствии с уравнением (4.5):

$$\varphi_{(2)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{(3)}^0 + \frac{RT}{3F} \ln a_{\text{Fe}^{3+}}$$

Отсюда

$$\varphi_{(2)}^0 - \varphi_{(3)}^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^{1/3}}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^{1/2}} = \frac{RT}{6F} \ln \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^3} = \frac{RT}{6F} \ln K;$$

где K – константа равновесия реакции $3\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}$.

$$\ln K = \frac{[-0,44 - (-0,037)] \cdot 6 \cdot 96500}{8,314 \cdot 298} = -94,2; \quad K = 1,25 \cdot 10^{-41}.$$

Таким образом, концентрация активных катионов Fe^{3+} пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией катионов Fe^{2+} .

4.4. Электродная поляризация и её виды

При протекании через границу металла с электролитом электрического тока значения электродных потенциалов анодного и катодного процессов

отклоняются от равновесных значений. Это явление называют электродной поляризацией. Количественно поляризация характеризуется величиной перенапряжения (η), равной разности между фактическим значением потенциала (φ) электродного процесса и его равновесным значением (φ^p):

$$\eta = \varphi - \varphi^p \quad (4.15)$$

Причиной электродной поляризации является заторможенность одной из стадий электродного процесса. При заторможенности акта разряда-ионизации говорят об *электрохимической поляризации*, при заторможенности диффузионной стадии – о *концентрационной поляризации*. Так как перенос электронов с анода на катод происходит достаточно быстро, то заторможенность процесса на аноде (*анодная поляризация*) вызывает появление на нём избыточного положительного заряда и смещение потенциала анода в положительном направлении. При заторможенности катодного процесса (*катодная поляризация*) потенциал катода смещается в отрицательном направлении. Таким образом, фактические потенциалы анодного и катодного процессов сближаются при протекании в электрохимической системе электрического тока.

Величина перенапряжения зависит от величины плотности тока (i), протекающего через соответствующие участки поверхности металла. Зависимость вида $\eta = f(i)$ называют *вольтамперной характеристикой* электрода (процесса). Ход этих зависимостей определяет, в конечном счете, скорость процесса коррозии и факторы, влияющие на нее.

4.5. Вольтамперная характеристика электрода при концентрационной поляризации

Рассмотрим участок границы металла с электролитом. Предположим, что на этой границе находится в состоянии равновесия электродный процесс:



Если металл чистый ($a_{Me} = 1$), а раствор электролита достаточно разбавленный (активность катионов металла пропорциональна их

концентрации $a_{Me^{z+}} \approx c_{Me^{z+}}$, а коэффициент активности близок к единице), то установившийся равновесный потенциал может быть рассчитан по уравнению:

$$\varphi^p = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{Me^{z+}}^V \quad (4.17)$$

Здесь $c_{Me^{z+}}^V$ – концентрация катионов металла в объеме электролита (за пределами диффузионного слоя).

Предположим далее, что под действием внешнего источника тока или в результате контакта с другими участками металла, имеющими более положительный потенциал, с рассматриваемого участка границы фаз стали отводиться электроны. Это вызовет протекание процесса (4.16) в анодном направлении. Если процесс отвода катионов металла от границы фаз в объем электролита заторможен, то концентрация катионов в приповерхностном слое электролита ($c_{Me^{z+}}^S$) будет возрастать и примет некоторое значение, зависящее от плотности тока, протекающего через границу фаз. Электродный потенциал при этом станет более положительным и его значение можно рассчитать, подставив в уравнение (4.17) вместо объемной концентрации приграничную:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{Me^{z+}}^S \quad (4.18)$$

В результате появившейся концентрационной поляризации перенапряжение на границе фаз составит:

$$\eta = \varphi - \varphi^p = \frac{RT}{zF} \ln c_{Me^{z+}}^S - \frac{RT}{zF} \ln c_{Me^{z+}}^V = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Me^{z+}}^S}{c_{Me^{z+}}^V} \quad (4.19)$$

Величину плотности тока, протекающего через границу металла с электролитом, можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} i &= zFV = zF \frac{D}{\delta} (c_{Me^{z+}}^S - c_{Me^{z+}}^V) = zF \frac{D}{\delta} (c_{Me^{z+}}^S - c_{Me^{z+}}^V) \frac{c_{Me^{z+}}^V}{c_{Me^{z+}}^V} = \\ &= zF \frac{D}{\delta} c_{Me^{z+}}^V \left(\frac{c_{Me^{z+}}^S}{c_{Me^{z+}}^V} - \frac{c_{Me^{z+}}^V}{c_{Me^{z+}}^V} \right) = i_n \left(\frac{c_{Me^{z+}}^S}{c_{Me^{z+}}^V} - 1 \right) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Или с учётом уравнения (4.19):

$$i = i_n \left[\exp\left(\frac{zF}{RT}\eta\right) - 1 \right] \quad (4.21)$$

Уравнение (4.21) является аналитическим видом вольтамперной характеристики электродного процесса при концентрационном характере поляризации. Для того чтобы изобразить эту зависимость графически проанализируем её для частных случаев.

Например, при малых значениях перенапряжения (до 30 мВ), разлагая экспоненту уравнения (4.21) в ряд и ограничиваясь двумя его членами ($e^x = 1 + x$), можно получить прямолинейную зависимость плотности тока от перенапряжения:

$$i = i_n \frac{zF}{RT} \eta = K\eta, \quad (4.22)$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы электродного процесса, температуры, концентрации катионов металла в растворе и интенсивности его перемешивания.

При достаточно больших значениях перенапряжения уравнение (4.21) также может быть упрощено. При больших положительных (анодных) перенапряжениях (>300 мВ) можно пренебречь единицей по сравнению с экспонентой, что приведёт уравнение к виду:

$$i = i_n \exp\left(\frac{zF}{RT}\eta\right) \quad (4.23)$$

При больших отрицательных (катодных) перенапряжениях (≤ -300 мВ) экспонента становится пренебрежимо мала по сравнению с единицей, и плотность тока перестаёт зависеть от величины перенапряжения:

$$i = -i_n \quad (4.24)$$

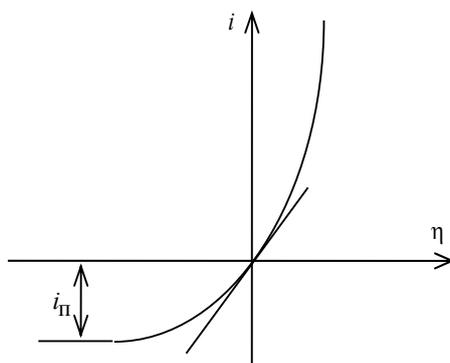


Рис. 4.1. Вольтамперная характеристика электрода при концентрационной поляризации

Соответствующая вольтамперная характеристика приведена на рисунке 4.1. Величину $i_n = zF \frac{D}{\delta} c_{Me^{z+}}^V$ называют плотностью предельного тока диффузии. Её значение определяется максимальным диффузионным потоком вещества, когда c^S стремится к нулю.

4.6. Вольтамперная характеристика электрода при электрохимической поляризации

В общем случае, скорость (V) электродного процесса $Red = Ox + z\bar{e}$ определяется формально-кинетическим уравнением:

$$V = \bar{k}c_{Red}^S - \bar{k}c_{Ox}^S, \quad (4.25)$$

где \bar{k} и \bar{k} – константы скорости прямой и обратной реакций (анодного и катодного процессов, соответственно);

c_{Red}^S и c_{Ox}^S – приграничные концентрации восстановленной и окисленной форм вещества.

Константы скорости зависят от температуры. Эта зависимость описывается уравнением экспоненциального вида:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4.26)$$

Переходя от скорости процесса к соответствующей плотности тока и с учётом зависимости (4.26), можно переписать уравнение (4.25) в виде:

$$i = zF c_{Red}^S \bar{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{E}}{RT}\right) - zF c_{Ox}^S \bar{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{E}}{RT}\right), \quad (4.27)$$

Особенностью электрохимических процессов является зависимость их энергий активации от электродного потенциала. При повышении потенциала электрода (анодной поляризации) энергия активации прямой (анодной) стадии уменьшается, а энергия активации обратной (катодной) стадии увеличивается на величину пропорциональную работе, совершаемой при переходе 1 г-иона катионов металла в раствор:

$$\bar{E} = \bar{E}_0 - \alpha zF \varphi \quad (4.28)$$

$$\bar{E} = \bar{E}_0 + \beta zF \varphi \quad (4.29)$$

Множители α и β называют коэффициентами переноса. Величины коэффициентов переноса α и $\beta < 1$, а их сумма $\alpha + \beta = 1$. Во многих случаях $\alpha = \beta = 0,5$.

С учётом выражений (4.28) и (4.29) уравнение (4.27) преобразуется к виду:

$$i = zF c_{Red}^S \bar{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{E}_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha zF \varphi}{RT}\right) - zF c_{Ox}^S \bar{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{E}_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta zF \varphi}{RT}\right) \quad (4.30)$$

Если электродный процесс находится в равновесии $i = 0$, $\varphi = \varphi^p$, а приповерхностные концентрации становятся равными объёмным. В этом случае слагаемые в уравнении (4.30) равны по величине и характеризуются плотностью тока обмена (i_0):

$$\begin{aligned} i_0 &= zF c_{Red}^V \bar{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{E}_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha zF \varphi^p}{RT}\right) = \\ &= zF c_{Ox}^V \bar{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{E}_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta zF \varphi^p}{RT}\right) \end{aligned} \quad (4.31)$$

Выражая из этого уравнения множители, не зависящие от потенциала:

$$\begin{aligned}
 zF \bar{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{E}_0}{RT}\right) &= \frac{i_0}{c_{\text{Red}}^V} \exp\left(-\frac{\alpha zF \varphi^p}{RT}\right) \\
 zF \bar{k}_0 \exp\left(-\frac{\bar{E}_0}{RT}\right) &= \frac{i_0}{c_{\text{Ox}}^V} \exp\left(\frac{\beta zF \varphi^p}{RT}\right)
 \end{aligned}
 \tag{4.32}$$

и, подставляя их в уравнение (4.30), получим искомую зависимость плотности тока от электродного потенциала:

$$i = i_0 \left(\frac{c_{\text{Red}}^S}{c_{\text{Red}}^V} \exp\left(\frac{\alpha zF (\varphi - \varphi^p)}{RT}\right) - \frac{c_{\text{Ox}}^S}{c_{\text{Ox}}^V} \exp\left(-\frac{\beta zF (\varphi - \varphi^p)}{RT}\right) \right)
 \tag{4.33}$$

Это уравнение называют *общим уравнением электрохимической кинетики*, так как оно описывает зависимость плотности тока от перенапряжения при любом характере электродной поляризации. В частном случае, когда диффузионные торможения отсутствуют и приповерхностные концентрации реагентов равны их объёмным концентрациям, уравнение описывает вольтамперную характеристику при электрохимической поляризации и носит название *уравнения замедленного разряда*:

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha zF \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta zF \eta}{RT}\right) \right)
 \tag{4.34}$$

При малых значениях перенапряжения ($e^x = 1 + x$) вольтамперная характеристика и в этом случае является прямолинейной:

$$i = i_0 \frac{zF}{RT} \eta,
 \tag{4.35}$$

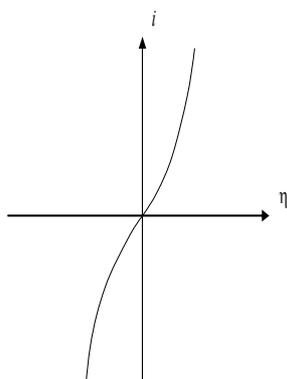


Рис. 4.2. Вольтамперная характеристика электрода при электрохимической поляризации

При больших перенапряжениях, когда одно из слагаемых в уравнении (4.34) становится пренебрежимо мало по сравнению с другим, вольтамперная характеристика подчиняется уравнению экспоненциального вида, например, для больших анодных перенапряжений:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (4.36)$$

или

$$\eta = \frac{2,303RT}{\alpha z F} \lg \frac{i}{i_0} = b \cdot \lg \frac{i}{i_0} = a + b \cdot \lg i \quad (4.37)$$

Уравнение (4.37) называют *уравнением Тафеля*. Согласно этому уравнению, при больших перенапряжениях прямолинейной должна быть зависимость между η и $\lg i$.

График вольтамперной характеристики при электрохимической поляризации приведен на рисунке 4.2.

4.7. Электрохимическая гетерогенность поверхности металла

Поверхность твёрдого металла, контактирующего с электролитом, является электрохимически гетерогенной, т.е. различные её участки имеют неодинаковый равновесный потенциал, что вызывает протекание анодного и катодного процессов на разных участках. Различие равновесных потенциалов может быть связано с неоднородностью корродирующего металла, с неоднородностью электролита, а также с различием физических условий в разных точках коррозионной системы. Так, например, вследствие ликвации различные участки металлического сплава могут иметь разный химический состав на границе с электролитом. Тогда равновесный потенциал участков, обогащенных потенциалопределяющим металлом, будет более отрицательным, т.е. эти участки будут в большей степени выполнять функции анода и электрохимическая коррозия будет локализована на них. Поверхность корродирующего металла может быть структурно неоднородной. Например,

в сталях анодный процесс протекает на ферритных участках поверхности металла, а катодный – на цементитных, имеющих более положительный равновесный потенциал. Дефектные участки поверхности металла являются более предпочтительными для протекания анодного процесса, так как процесс разрушения кристаллической решётки металла на них облегчен.

Электролит, контактирующий с металлом, может иметь различную концентрацию катионов корродирующего металла, катодного деполяризатора или других соединений, не участвующих непосредственно в коррозионном процессе. Участки металла, контактирующие с электролитом, обеднённым ионами корродирующего металла, и поэтому имеющие меньший равновесный потенциал, становятся анодными. Большая концентрация в электролите деполяризатора (катионов водорода или растворённого кислорода) способствует протеканию на участках металла, граничащих с этим электролитом, катодного процесса. Некоторые соли, растворённые в электролите, могут способствовать образованию на металле пассивирующей плёнки или наоборот, способствовать её разрушению. В этом случае, участки поверхности металла покрытые такой плёнкой имеют более положительный потенциал и участвуют в катодном процессе, а анодный процесс протекает на свободных от плёнки участках поверхности.

Кроме того, различные участки поверхности металла могут быть нагреты до разных температур, неодинаково освещаться, быть в разной степени нагруженными или деформированными. Более нагретые, облучённые и «растянутые» участки обычно становятся анодами.

4.8. Коррозионные диаграммы

Как было показано выше, при коррозии металла в электролите его поверхность разделяется на участки с меньшим потенциалом, где протекает анодный процесс растворения металла, и участки с большим потенциалом, на которых идет катодный процесс восстановления (эти участки не корродируют). Электроны, выделяющиеся в анодном процессе, остаются в металлической

фазе. Они переходят на катодные участки и поглощаются в катодном процессе. В электролите электрический заряд переносится ионами диссоциирующих соединений, а частично и самими продуктами анодного и катодного процессов (например, катионами корродирующего металла и ионами гидроксила) Таким образом, процесс электрохимической коррозии состоит, по крайней мере, из трёх этапов: анодного процесса, катодного процесса и процесса переноса заряда в металле и в электролите. Схема электрохимического коррозионного процесса представлена на рисунке 4.3.

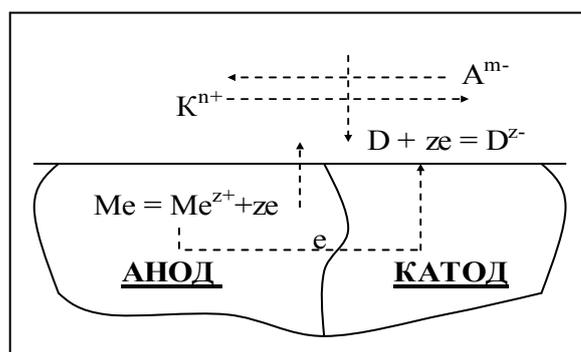


Рис. 4.3. Схема электрохимической коррозии

Поскольку и анодная и катодная стадии электрохимического процесса могут протекать с торможениями, потенциалы анодных и катодных участков будут отличаться от равновесных значений. Возникающая поляризация будет способствовать сближению этих потенциалов, вплоть до их совпадения при некотором значении, называемом *стационарным* или *компромиссным* потенциалом. Величина этого потенциала должна удовлетворять равенству суммарного электрического тока, протекающего через анодные участки поверхности металла, и суммарного тока, протекающего через катодные участки.

Процесс электрохимической коррозии удобно анализировать при помощи *коррозионных диаграмм*. Для их построения в координатах «ток-потенциал» наносят вольтамперные характеристики анодного и катодного процессов, причём катодный ток откладывают в положительном направлении (как и анодный). В этом случае, при очень малом падении напряжения в электролите (в так называемом короткозамкнутом гальваническом элементе) точка

пересечения анодной и катодной ВАХ даст при проецировании на соответствующие оси величины коррозионного тока (I_m) и компромиссного (стационарного) потенциала (φ_c).

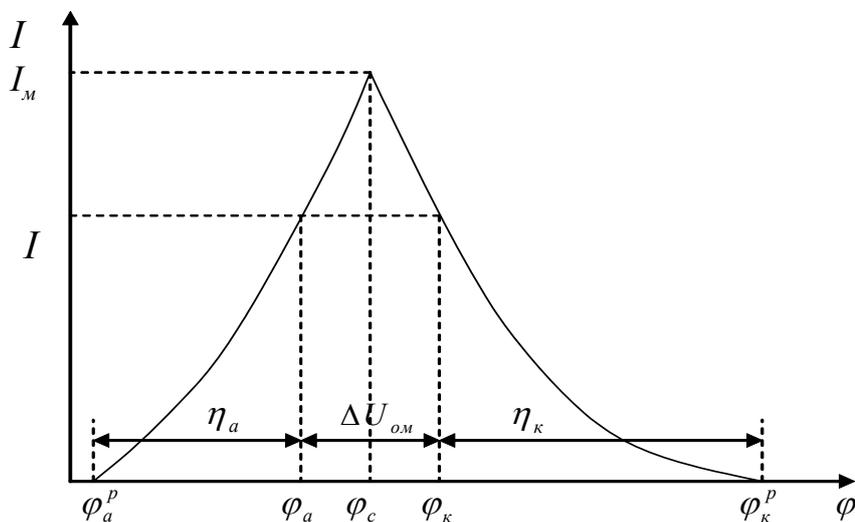


Рис. 4.4. Коррозионная диаграмма

Кроме перенапряжений, возникающих на границе металла с электролитом, может появиться падение напряжения в самом электролите, обусловленное его низкой электропроводностью, и называемое *омическим падением напряжения в электролите* ($\Delta U_{ом}$). В этом случае, стационарные потенциалы для анодного (φ_a) и катодного (φ_k) процессов различаются ($\Delta U_{ом} = \varphi_k - \varphi_a$), а ток коррозии уменьшается до значения I .

Скорость процесса электрохимической коррозии может ограничиваться (лимитироваться) как скоростью анодной стадии, так и скоростями катодной стадии или стадии переноса заряда в металле и электролите.

Долю контроля общего процесса каждой его стадией характеризуют отношениями:

$$C_A = \frac{\eta_A}{\varphi_K^p - \varphi_A^p} - \text{долей анодного контроля,} \quad (4.38)$$

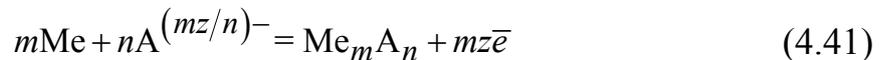
$$C_K = \frac{|\eta_K|}{\varphi_K^p - \varphi_A^p} - \text{долей катодного контроля,} \quad (4.39)$$

$$C_{OM} = \frac{\Delta U_{OM}}{\varphi_K^p - \varphi_A^p} - \text{долей омического контроля.} \quad (4.40)$$

Стадия, для которой доля контроля является наибольшей, в большей степени тормозит протекание электрохимической коррозии. Такую стадию называют *лимитирующей*. Выявление лимитирующей стадии и факторов, влияющих на её скорость, может позволить управлять скоростью всего процесса электрохимической коррозии.

4.9. Анодные и катодные процессы при электрохимической коррозии

Кроме анодного растворения металла (с выходом в электролит его катионов) на анодных участках могут протекать процессы образования малорастворимого продукта коррозии (соли или гидроксида металла $Me_m A_n$, где А - анион) или перезарядки поливалентного металла. В первом случае, анодный процесс может быть записан следующим образом:



В этом случае равновесный потенциал процесса будет определяться активностью анионов $A^{(mz/n)^-}$ в растворе электролита (см. приведённый выше расчёт равновесного потенциала каломельного или хлорсеребряного электрода).

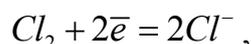
Перезарядка катионов поливалентного металла на анодных участках сама по себе не приводит к электрохимическому растворению металла:

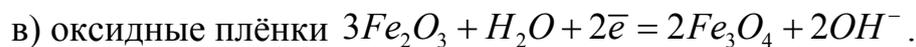
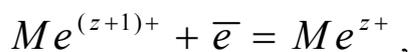
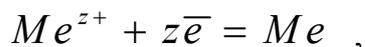


Однако, металл может корродировать в результате последующей реакции диспропорционирования:



В катодных процессах при электрохимической коррозии могут участвовать:





Процесс электрохимической коррозии часто тормозится катодной стадией. В водных растворах такой стадией может быть процесс кислородной деполяризации (4.44) или водородной деполяризации (4.45). Поэтому рассмотрим подробнее термодинамику, механизм и кинетику этих процессов.

4.10. Электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией

ЭХК с кислородной деполяризацией протекает обычно в нейтральных или щелочных электролитах. Равновесный потенциал процесса (4.44) может быть рассчитан по уравнению:

$$\varphi_{\text{p, O}_2} = \varphi_{\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}; \quad (4.46)$$

Уравнение (4.46) может быть приведено к более удобному для расчетов виду. Принимая во внимание, что ионное произведение воды

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}, \quad \varphi_{\text{O}_2}^0 = 0,401 \text{ В},$$

а показатель кислотности электролита $pH = -\lg(a_{\text{H}^+})$, и переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$\varphi_{\text{p, O}_2} = 0,401 + \frac{2,3 RT}{F} \left[0,25 \lg(p_{\text{O}_2}) - \lg(K_w) - pH \right]; \quad (4.47)$$

Значения равновесного потенциала процесса (4.46), рассчитанные для различных значений pH и давлений кислорода приведены в таблице 1.

Так как значения Φ_{p, O_2} очень положительные, то для большинства металлов (исключая самые благородные) ЭХК с кислородной деполяризацией термодинамически возможна.

Таблица 1

Давление кислорода, атм	Φ_{p, O_2} (в Вольтах) при $pH =$		
	0	7	14
0,21	+1,218	+0,805	+0,381
1	+1,229	+0,815	+0,401

Процесс кислородной деполяризации включает несколько последовательных стадий:

- 1) растворение кислорода газовой фазы в электролите;
- 2) перенос растворённого кислорода к поверхности катодных участков металла;
- 3) ионизацию кислорода;
- 4) перенос образующихся ионов OH^- от катодных участков в объём электролита или образование вторичных продуктов коррозии.

В большинстве практических случаев наиболее заторможенной стадией процесса кислородной деполяризации является диффузия кислорода в тонком, прилегающем к поверхности металла, слое электролита, который называют диффузионным.

Замедленный перенос кислорода обусловлен несколькими причинами.

Во-первых, низкой растворимостью кислорода в водных растворах, которая снижается при уменьшения парциального давления кислорода в газовой фазе, увеличении температуры раствора и концентрации растворённых солей.

Во-вторых, коэффициент диффузии молекул кислорода в водных растворах достаточно низок в связи с большими размерами этих частиц. Кроме того, в большинстве случаев на поверхности корродирующего металла

образуется слой вторичных труднорастворимых продуктов коррозии, что является дополнительным препятствием для диффузии.

Таким образом, процесс с участием кислорода часто протекает с концентрационной поляризацией и его скорость будет определяться скоростью поступления кислорода к катодным участкам металла. Как было показано выше, при диффузионном режиме катодного процесса наступает момент, когда величина тока перестаёт зависеть от электродного потенциала, и выходит на предельное значение (режим предельного тока диффузии). В этом случае, как видно из рисунка 4.5, скорости коррозии различных металлов могут быть одинаковы, несмотря на различающиеся равновесные потенциалы.

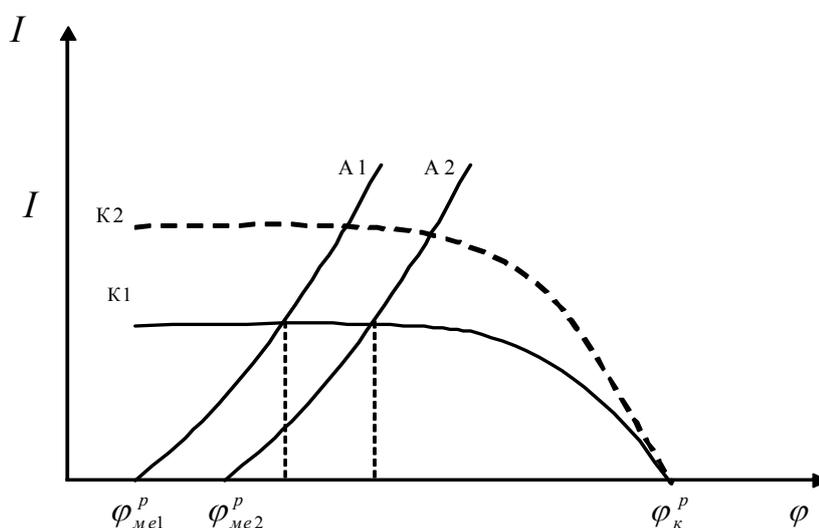


Рис. 4.5. Коррозионная диаграмма при ЭХК с кислородной деполяризацией (режим предельного тока диффузии по кислороду)

Второй особенностью ЭХК с кислородной деполяризацией является зависимость скорости коррозии от интенсивности перемешивания электролита. При увеличении интенсивности конвективных потоков толщина диффузионного слоя уменьшается, градиент концентрации кислорода увеличивается, а значит, возрастает и диффузионный поток кислорода к катодным участкам металла. Катодная вольтамперная характеристика при перемешивании электролита проходит выше (пунктирная кривая на рис. 4.5), соответственно, ток коррозии возрастает.

Катодные участки, на которых ионизируется кислород, могут иметь различные размеры. Кислород может диффундировать к катодному участку либо перпендикулярно его поверхности, либо по искривлённой траектории (боковыми путями). В зависимости от соотношения размера катодного участка (R) и толщины диффузионного слоя (δ) изменяется доля кислорода переносимого разными путями. Если $R \gg \delta$ (макрокатоды), основное количество кислорода переносится перпендикулярно поверхности катода и величина катодного тока возрастает прямо пропорционально площади катода. Если $R \ll \delta$ (микркатоды), кислород доставляется преимущественно по «боковым путям». В этом случае зависимость величины катодного тока от размера катода более слабая ($I_k \sim \sqrt{S_k}$). Если боковые пути кислорода к различным катодам начинают пересекаться, то весь возможный объём электролита оказывается использованным для диффузии. Поэтому дальнейшее увеличение размеров катодных участков не будет приводить к повышению катодного тока. В этом случае микркатоды работают так же, как если бы катодный процесс протекал на всей поверхности металла, хотя фактическая суммарная площадь катодных участков может быть невелика.

При очень больших скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу (сильное перемешивание электролита или очень тонкая плёнка электролита на поверхности металла) лимитирующей стадией процесса кислородной деполяризации может стать ионизация кислорода. В этом случае зависимость катодного тока от перенапряжения описывается уравнением замедленного разряда (4.34). Расчёт постоянной b в уравнении Тафеля даёт значение 0,10–0,13 В (число электронов $z = 1$). Это свидетельствует о том, что ионизация кислорода состоит из ряда последовательных стадий и замедленной является одна из стадий, сопровождающаяся поглощением одного электрона.

Часто наблюдается соизмеримая заторможенность процессов ионизации кислорода и его диффузии в электролите (смешанная поляризация).

4.11. Защита металлов от коррозии в нейтральных электролитах

Для защиты металлов от электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией в нейтральных электролитах могут быть использованы следующие методы:

- 1) применение устойчивых в данной среде металлов: термодинамически устойчивых (медь, никель в морской воде), образующих на поверхности тончайшую защитную оксидную плёнку (алюминий, хром и их сплавы в пресной воде), покрывающихся вторичными труднорастворимыми продуктами коррозии (цинк в воде, свинец в растворах сульфатов);
- 2) удаление из электролита деполяризатора – кислорода, например, путём кипячения воды, используемой затем в герметичных охлаждающих системах;
- 3) введение добавок, способствующих образованию на поверхности металла оксидных плёнок (K_2CrO_4 , $NaNO_2$ и др.);
- 4) нанесение защитных покрытий (металлических, оксидных, органических и т.д.);
- 5) электрохимическая защита (катодная и анодная).

4.12. Электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией

Катионы водорода могут принимать участие в деполяризационном процессе в соответствии с уравнением (4.45).

Равновесный потенциал этого процесса может быть определён следующим образом:

$$\varphi_{p, H_2} = \varphi_{H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} = -\frac{2,3 RT}{F} \left[pH + 0,5 \lg \left(p_{H_2} \right) \right] \quad (4.48)$$

Значения равновесного потенциала процесса (4.47), рассчитанные для различных значений pH и давлений водорода приведены в таблице 2.

Таблица 2

Давление водорода, атм	Φ_{p, H_2} (в Вольтах) при $pH =$		
	0	7	14
$5 \cdot 10^{-7}$	+0,186	-0,228	-0,641
1	0	-0,414	-0,828

Давление водорода, равное $5 \cdot 10^{-7}$ атм, соответствует парциальному давлению водорода в воздухе при нормальных условиях. Давление водорода, равное 1 атм может быть использовано при расчётах, когда поверхность катодных участков металла полностью закрыта пузырями водорода.

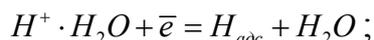
Так как значения Φ_{p, H_2} отрицательнее значений Φ_{p, O_2} при аналогичных условиях, электрохимическая коррозия металлов с водородной деполяризацией термодинамически менее вероятна, чем с кислородной деполяризацией.

ЭХК с водородной деполяризацией может иметь преобладающее значение:

- 1) при коррозии активных металлов (т.е. имеющих достаточно отрицательные значения равновесного потенциала), например, магния в воде и растворах солей;
- 2) при очень низкой концентрации катионов металла в растворе, например, при образовании труднорастворимых гидроксидов металлов;
- 3) в кислотах, т.е. при высокой концентрации ионов водорода (низких значениях pH);
- 4) в деаэрированных электролитах (из которых удалены газы, в т.ч. кислород).

Процесс водородной деполяризации состоит из следующих стадий:

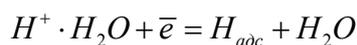
- 1) диффузии гидратированных катионов водорода $H^+ \cdot H_2O$ к катодным участкам поверхности корродирующего металла;
- 2) разряда катионов водорода:



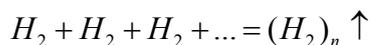
- 3) растворения части адсорбированных атомов водорода в металле;
- 4) образования молекул из водородных атомов (рекомбинации):



или электрохимической десорбции:



- 5) диффузии молекул водорода в объём электролита и удаления его в газовую фазу;
- 6) образования пузырьков водорода и всплывания их в электролите:



В большинстве случаев электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией протекает без диффузионных торможений, что обусловлено большой подвижностью катионов водорода и дополнительным перемешиванием электролита пузырьками водорода. Процесс водородной деполяризации может тормозиться замедленностью разряда водорода или рекомбинации водородных атомов (электрохимическая поляризация). В отдельных случаях, когда приэлектродный слой электролита ещё не насыщен водородом и процесс образования пузырьков водорода невозможен, может возникнуть концентрационная поляризация, обусловленная замедленной диффузией молекулярного водорода в электролите.

ЭХК с водородной деполяризацией имеет следующие особенности:

- 1) слабая зависимость скорости коррозии от интенсивности перемешивания электролита, особенно в растворах кислот;
- 2) существенная зависимость скорости катодного процесса от pH среды (при уменьшении pH в кислых растворах перенапряжение катодной реакции снижается, а в щелочных увеличивается);
- 3) большая зависимость от природы и содержания катодных примесей: чем ниже перенапряжение водорода на катодных примесях и чем больше их содержание, тем больше скорость коррозии;
- 4) влияние на скорость процесса различных веществ, способных адсорбироваться на катодных участках и затрудняющих адсорбцию водорода;
- 5) протекание процесса с ускорением из-за увеличения площади катодных участков по мере растворения металла;
- 6) возможность появления водородной хрупкости в результате растворения атомов водорода в твёрдом металле.

4.13. Защита металлов от коррозии в кислых средах

Для защиты металлов от электрохимической коррозии в кислотах могут быть использованы следующие методы:

- 1) применение кислотостойких металлов и сплавов: термодинамически устойчивых (медь и благородные металлы в соляной и серной кислотах); образующих оксидные плёнки на поверхности (стали в концентрированных растворах серной и азотной кислот); образующих труднорастворимые плёнки продуктов (свинец в серной кислоте, железо и магний в концентрированной плавиковой кислоте); чистых по катодным примесям;
- 2) введение в растворы кислот добавок, уменьшающих скорость коррозии в результате повышения перенапряжения водорода;
- 3) нанесение защитных кислотостойких покрытий (металлических, органических, неорганических);
- 4) электрохимическая защита.

4.14. Методы электрохимической защиты

Скорость электрохимической коррозии металлов существенно зависит от величины электродного потенциала. Для смещения стационарного потенциала металла можно использовать внешний постоянный ток или контакт с металлом, имеющим другое значение равновесного потенциала. Наиболее распространённым является *метод катодной защиты*, при котором защищаемую деталь присоединяют к отрицательной клемме источника постоянного тока, а вспомогательный электрод – к положительной клемме. При увеличении плотности внешнего тока (рис. 4.6) стационарный потенциал металла $\varphi_{ст}$ будет смещаться в отрицательном направлении. При этом анодный ток I_a , характеризующий скорость электрохимического растворения металла, будет уменьшаться, а катодный ток I_k , определяющий скорость деполяризационного процесса, увеличиваться. Внешний ток $I_{вн}$, необходимый для смещения стационарного потенциала будет равен разности катодного и анодного токов.

Когда потенциал корродирующего металла $\varphi_{ст}''$ сравнивается с равновесным для анодной стадии $\varphi_{ме}^p$, скорость электрохимической коррозии уменьшится до нуля (будет осуществляться *полная катодная защита*). Потенциал, при котором обеспечивается полная катодная защита металла называют *критическим потенциалом катодной защиты*, а ток, необходимый для смещения стационарного потенциала до критического называют *током полной защиты* I_3 . При полной защите образца весь внешний ток $I_{вн} = I_3 = i_3 \cdot S_k$ полностью расходуется на восстановление окислителя. Если коррозия протекает в кислой среде, выделяющийся в катодном процессе водород может привести к ряду нежелательных последствий: вспучиванию и отслаиванию органических покрытий, водородному охрупчиванию и растрескиванию металла. Поэтому чрезмерная перезащита металлических конструкций токами, превышающими I_3 , недопустима.

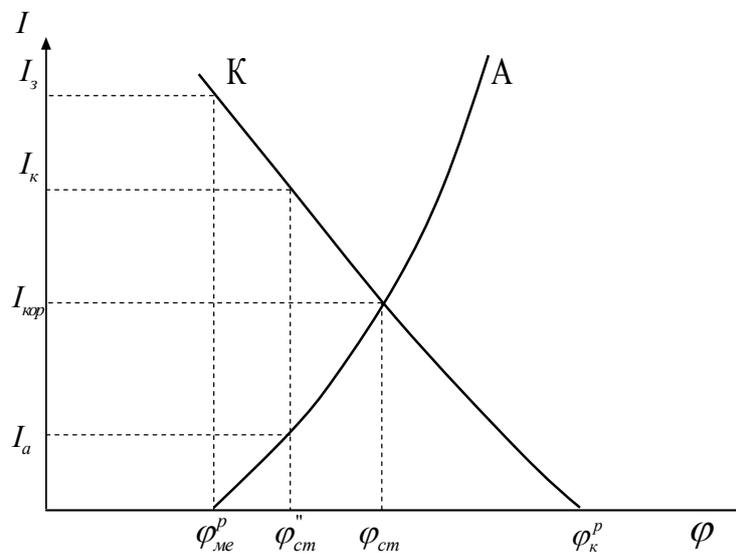


Рис. 4.6. Коррозионная диаграмма

при защите металла внешним катодным током

Эффективность защиты обычно выражают через коэффициент торможения γ или степень защиты Z . Коэффициент торможения показывает, во сколько раз уменьшается скорость коррозии в результате применения защиты:

$$\gamma = V_{\max}/V$$

где V_{\max} и V – скорость коррозии в отсутствии и при наличии защиты. Степень защиты указывает, насколько полно удалось подавить коррозию благодаря применению этого метода:

$$Z = (V_{\max} - V) / V_{\max}$$

При полной защите образца скорость коррозии становится равной нулю, коэффициент торможения – бесконечности, а степень защиты – единице.

Сместить стационарный потенциал металла в отрицательном направлении можно также обеспечив его электрический контакт с другим металлом (*протектором*), равновесный потенциал которого в данной среде меньше, чем у защищаемого. В этом случае, стационарный потенциал электрохимической системы устанавливается таким, чтобы суммарный анодный ток был равен (по модулю) суммарному катодному току. Предположим, что весь катодный процесс будет сосредоточен на катодных участках защищаемого металла (т.е. катодная вольтамперная характеристика К останется прежней). Как видно из рисунка 4.7, величина анодного тока, протекающего через защищаемую деталь, снизится от $I_{кор}$ до $I_{ме}^a$. Эффективность такой защиты возрастает при увеличении площади протектора, уменьшении равновесного потенциала процесса на протекторе и увеличении плотности тока обмена этого процесса.

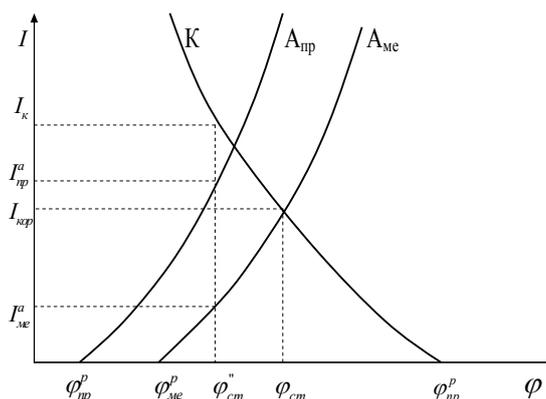


Рис. 4.7. Коррозионная диаграмма при защите металла протектором

Если металл способен пассивироваться в данной среде, может быть применена *анодная защита*. Защищаемую деталь подключают к положительной клемме источника постоянного тока. В этом случае

стационарный потенциал металла смещается в положительном направлении (рис. 4.8) и при малом внешнем токе анодный ток (а значит и скорость электрохимического растворения металла) может увеличиться. Но при достижении некоторого потенциала φ_n скорость анодного процесса резко снижается до значения, соответствующего силе анодного тока I_{me}^a .

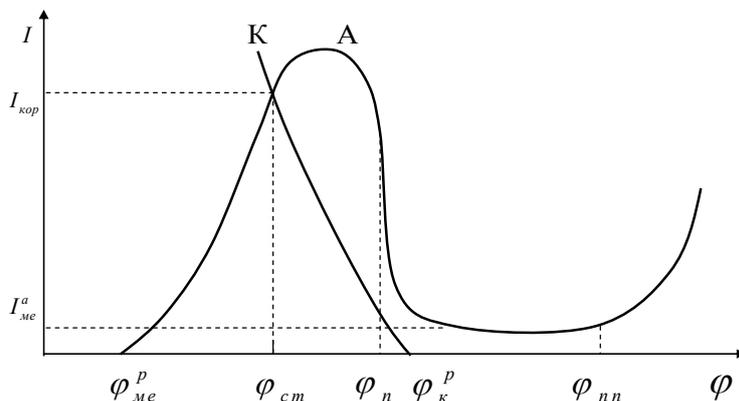


Рис. 4.8. Коррозионная диаграмма

при защите металла внешним анодным током

Снижение скорости коррозионного процесса связано с пассивацией металла, т.е. образованием на поверхности металла тончайшей оксидной плёнки (или, по одной из теорий, слоя адсорбированного кислорода). Площадь анодных участков при этом резко уменьшается (анодный процесс при пассивации протекает только в порах оксидной плёнки). При дальнейшем сдвиге потенциала в положительном направлении скорость анодного растворения остаётся постоянной в интервале нескольких десятых вольта, а затем при потенциале φ_{nn} снова начинает увеличиваться, т.к. оксидная плёнка начинает разрушаться с выделением молекулярного кислорода (происходит перепассивация). Таким образом, кроме условия пассивации металла, для осуществления анодной защиты необходимо применение тока, достаточного для смещения стационарного потенциала металла в область пассивации. Кроме того, полной электрохимической защиты в данном случае не происходит.

Заключение

Таким образом, в данном учебном пособии очень кратко рассмотрены основные причины химической и электрохимической коррозии, возможные механизмы и кинетические закономерности этих процессов, способы защиты от коррозии в различных средах. В реальных условиях, механизм коррозионного процесса может быть очень сложным, различные виды коррозии могут протекать одновременно. Необходимо также учитывать условия в которых находится корродирующая деталь (механическая нагрузка, вибрация, резкие колебания температуры, давления и т.д.). Более подробно с особенностями коррозионных процессов можно ознакомиться в учебной и специальной литературе [5–7].

Библиографический список

1. Краткий справочник физико-химических величин : Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Л. : Химия, 1983.
2. Термодинамические свойства неорганических веществ : Справочник / под ред. А. П. Зефирова. М. : Атомиздат, 1965. 460 с.
3. *Казачков, Е.А.* Расчеты по теории металлургических процессов. Е. А. Казачков. М. : Металлургия, 1988. 288 с.
4. *Кубышевский, О.* Металургическая термохимия / О. Кубышевский, С. Олкокк. М. : Металлургия, 1982. 392 с.
5. *Жук, Н. П.* Курс теории коррозии металлов / Н. П. Жук. М. : Металлургия, 1976. 472 с.
6. *Улиг, Г. Г.* Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин : пер. с англ., под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1989. 455 с.
7. *Исаев, Н. И.* Теория коррозионных процессов. Учебник для вузов. М. : Металлургия, 1997. 368 с.

Учебное электронное текстовое издание

Ватолин Анатолий Николаевич

Рогачёв Владимир Васильевич

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Редактор *Е.А. Утюмова*
Компьютерный набор *В.В. Рогачёва*

Рекомендовано РИС ГОУ ВПО УГТУ–УПИ
Разрешен к публикации 06.04.09.

Электронный формат – pdf

Формат 60x90 1/8 Объем 2,80 уч.-изд. л.

Издательство ГОУ-ВПО УГТУ–УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Информационный портал
ГОУ ВПО УГТУ–УПИ
<http://www.ustu.ru>