

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Механизм протекания электрохимической коррозии.

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие электрохимического воздействия их с окружающей средой, при которой ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от величины электродного потенциала металла. Этот тип коррозии более распространен. Он имеет место при взаимодействии металлов с жидкими электролитами (водой, водными растворами солей, кислот и щелочей, расплавленными солями и щелочами), и является гетерогенной электрохимической реакцией электролитов с металлами.

Причиной ее возникновения является химическая, энергетическая и другие виды неоднородности поверхности любого металла или сплава, т.е. разделение на катодные и анодные участки. Последние, имея очень малые размеры и чередуясь друг с другом, в токопроводящей среде представляют собой совокупность огромного числа короткозамкнутых микрогальванических элементов, поэтому электрохимическую коррозию часто называют гальванической коррозией. Выделяют три основные причины, создающие неоднородность в системе металл – электролит, а следовательно, и возникновение коррозионных микроэлементов:

1) Неоднородность металлической фазы (неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и др.);

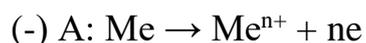
2) Неоднородность жидкой фазы (различная концентрация в электролите ионов данного металла и растворенного кислорода на отдельных участках контакта фаз, разница в рН отдельных зон объема электролита и др.);

3) Неоднородность наложения внешних условий (неоднородная температура отдельных участков поверхности металла, различный уровень механических напряжений в одной и той же детали и др.).

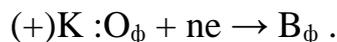
В системах возможно возникновение не только микрокоррозионных, но и макрокоррозионных гальванических элементов. Например, при контакте с электролитом двух соприкасающихся друг с другом деталей, изготовленных из металлов различной активности (контактная коррозия).

Механизм электролитической коррозии сводится к функционированию этих макро – и микрокоррозионных элементов. Поэтому процессы электрохимической коррозии аналогичны процессам, протекающим в химических источниках тока. Основное отличие от них – это отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а перемещаются внутри его анодных участков к катодным. Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно – протекающих на поверхности металла реакций:

а) анодной «А» (сопровождающейся окислением металла «Me» на его анодных участках):



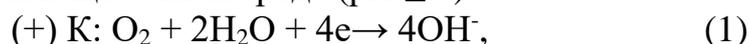
б) катодной «К», (сопровождающейся восстановлением окислителя «О_ф» на его катодных участках с образованием его восстановленной формы «В_ф»);



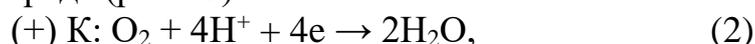
Окислители, восстанавливающиеся на катодных участках называются **деполяризаторами**. Наиболее часто встречающимися деполяризаторами являются молекулы O₂, Cl₂, ионы H⁺, Fe³⁺, NO₃⁻ др.

Основными катодными реакциями при электрохимической коррозии металлов и сплавов являются:

в нейтральной и щелочной среде (pH ≥ 7)



в кислотной среде (pH < 7)



Коррозия с участием молекул кислорода (катодные реакции (1), (2)), сопровождающиеся его ионизацией называется **коррозией с поглощением кислорода или коррозией с кислородной деполяризацией**. С кислородной деполяризацией протекают следующие виды электрохимической коррозии: атмосферная в воде (пресной, морской), в растворах солей, и в аэрированных растворах органических кислот, подземная и др.

Коррозия с участием ионов водорода, сопровождающаяся его восстановлением, называется **коррозией с выделением водорода, или коррозией с водородной деполяризацией**, (катодная реакция (3)).

При электрохимической коррозии происходит перемещение ионов в электролите и электронов внутри металла. Все это первичные процессы. Кроме них в процессе электрохимической коррозии протекают еще и вторичные процессы – процессы химического взаимодействия продуктов первичных процессов друг с другом, с электролитом, с растворимыми в нем газами с образованием вторичных продуктов, например, труднорастворимых гидроксидов, фосфатов металлов и др. Труднорастворимые вторичные продукты затрудняют доступ электролита к поверхности металла и тем самым снижают скорость электрохимической коррозии.

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**. 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.

Обратимые и необратимые электродные потенциалы металлов. При погружении металлов в электролиты возможно появление электродных потенциалов двух родов: обратимых и необратимых. **Обратимый электродный потенциал металла** $E_{(Me)обр}$ устанавливается, когда в процессе обмена, определяющего потенциал металла в электролите, участвуют только ионы данного металла, т.е. когда металл находится в равновесии с собственными ионами в электролите. В этом случае скорости анодного и катодного процессов равны ($I_k = I_A$) и потери массы (веса) металла нет, т.е. коррозии (растворения) металла не происходит. Обратимый электродный потенциал металла $E_{(Me)обр}$ можно не только измерить, но и рассчитать по термодинамическому уравнению Нернста.

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln C_{M^{n+}} \quad (4)$$

Необратимый электродный потенциал $E_{(Me)}$ устанавливается, когда в процессе обмена, определяющего потенциал металла в электролите, участвуют не только ионы данного металла, но и другие ионы или атомы, причем анодный процесс осуществляется в основном ионами металла, а катодный – другими ионами, например водорода. Эти потенциалы не подчиняются уравнению Нернста и поэтому не могут быть по нему рассчитаны, а определяются только опытным путем. Устойчивое во времени значение необратимого электродного потенциала металла, соответствующее равенству сумм скоростей анодного и катодного процессов, называется **стационарным потенциалом металла**. Таким образом, при установлении на металле необратимого электродного потенциала происходит электрохимическое растворение металла, состоящее из двух электродных процессов:

1) анодного процесса – образования гидратированных ионов металла в электролите и электронов на поверхности металла в соответствии с уравнением реакции;

2) катодного процесса – ассимиляции электронов какими-либо ионами (кроме ионов данного металла) или молекулами раствора (деполяризаторами Д), способными к восстановлению по реакции:



К необратимым электродным потенциалам относятся потенциалы многих металлов в растворе собственных ионов (Fe, Al, Mg, Cr, Ti и др.), которые не подчиняются уравнению Нернста, и потенциалы всех металлов в растворах чужеродных ионов (H_2O , NaCl, H_2SO_4 и др.), в которых в большинстве практических случаев они находятся.

Величина необратимых электродных потенциалов металлов определяется как внутренними, связанными с самим металлом, (природа металла, физико-химическое состояние, структура, присутствие на поверхности пленок адсорбированных веществ и т.д.), так и внешними, связанными с электролитом и физическими условиями (химическая природа растворителя, природа и концентрация ионов в растворе, температура, давление и т.д.) факторами.

Неравновесные электродные потенциалы определяются только опытным путем. Для решения вопроса, является ли потенциал данного металла в каком-либо электролите обратимым или необратимым, следует сопоставить теоретическое значение, рассчитанное по уравнению (4), и значение электродного потенциала металла, полученное опытным путем.

Термодинамическую возможность электрохимической коррозии, как любого химического процесса, можно определить по изменению энергии Гиббса. Поскольку коррозия является самопроизвольно протекающим процессом, то сопровождается ее убылью, т.е. $\Delta G < 0$. Т.к. электрохимическая коррозия представляет собой работу совокупности микрогальванических элементов, то ее термодинамическую возможность можно оценить и по знаку электродвижущей силы (ЭДС). Последняя связана с энергией Гиббса соотношением:

$$\Delta G_{\text{кор}} = -nF\Delta E, \quad (6)$$

$$\Delta E = \Delta E_{\text{кор}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{м}}, \quad (7)$$

ΔE – ЭДС; $E_{\text{ок}}$ – стационарный потенциал окислителя; $E_{\text{м}}$ – стационарный потенциал металла; n – число электронов в суммарной реакции окисления и восстановления.

О термодинамической устойчивости металлов и вероятных катодных деполяризационных процессах можно судить по величине стандартных электродных потенциалов металлов. В данном случае – это равновесные потенциалы водородного и кислородного электродов в нейтральных ($\text{pH} = 7$) и кислых средах ($\text{pH} = 0$). Поэтому признаку все металлы в ряду напряжений можно разделить на следующие пять групп, характерные по своей термодинамической стабильности.

1. **Металлы повышенной нестабильности** ($E^0_{\text{Мен}^+/\text{Ме}} < -0,415 \text{ В}$): Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Эти металлы корродируют даже в нейтральных средах в отсутствие кислорода.

2. **Металлы термодинамически нестабильные** (неблагородные) ($-0,415 \text{ В} < E^0_{\text{Мен}^+/\text{Ме}} < 0 \text{ В}$): Cd, In, Co, Mn, Ni, Mo, Pb, W. Эти металлы устойчивы в нейтральных средах в отсутствие кислорода, но корродируют в кислой среде.

3. **Металлы промежуточной термодинамической стабильности** (полублагородные) ($0 \text{ В} < E^0_{\text{Мен}^+/\text{Ме}} < 0,815 \text{ В}$): Bi, Sb, Re, Te, Cu, Ag, Rh. Эти металлы коррозионно-устойчивы в кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода и корродируют в нейтральных средах при наличии кислорода.

4. **Металлы высокой термодинамической стабильности** (благородные) ($0,815 \text{ В} < E^0_{\text{Мен}^+/\text{Ме}} < 1,229 \text{ В}$): Hg, Pd, Ir, Pt. Металлы устойчивы в нейтральных средах и в присутствии кислорода, но могут быть окислены в кислых средах при наличии кислорода.

5. **Металлы полной стабильности** 0 ($E^0_{\text{Мен}^+/\text{Ме}} > 1,229 \text{ В}$): Au. Они устойчивы в нейтральных и в кислых средах, и в присутствии кислорода.

Таким образом, характеристика степени термодинамической стабильности различных металлов приближенно может быть сделана по

величине стандартных электродных потенциалов: чем более электроотрицателен потенциал металла, тем он активнее, т.е. тем выше его восстановительная способность – способность отдавать электроны.

Влияние различных факторов на электрохимическую коррозию. На скорость электрохимической коррозии металлов влияют различные факторы, которые можно разделить на две группы: внутренние и внешние.

Влияние внутренних факторов на электрохимическую коррозию. Состояние поверхности металла, в частности чистота обработки, оказывает влияние на начальную стадию коррозии, пока не исчезнет в результате коррозии металла его исходная поверхность. На гладкой поверхности металла, например, менее благоприятны условия для конденсации паров влаги при атмосферной коррозии. Грубая обработка поверхности затрудняет формирование однородных защитных пленок.

Гетерогенность металла обычно приводит к увеличению коррозионного разрушения сплавов. Но в ряде случаев в зависимости от природы примесей и их содержания в сплаве гетерогенность металла может не влиять или даже снижать коррозию сплава.

Механические напряжения, возникающие в металле в результате его термообработки и различных деформаций, очень сильно снижают коррозионную стойкость металла.

Влияние внешних факторов на электрохимическую коррозию. Водородный показатель, т.е. pH растворов, может сильно влиять на скорость электрохимической коррозии.

Можно выделить четыре основные группы металлов по зависимости скорости коррозии от pH растворов:

- 1) металлы, устойчивые как в кислых, так и в щелочных растворах (Au, Pt, Ag);
- 2) металлы, устойчивые в щелочных растворах (Ni, Co, Cd);
- 3) металлы, устойчивые в кислых растворах (Ta, Mo, W);
- 4) металлы, устойчивые в нейтральных, слабощелочных и слабокислых растворах и неустойчивые в кислых и в щелочных растворах (Fe, Zn, Al, Sn, Pb).

Причины различного влияния pH растворов на устойчивость металлов для большинства из них хорошо изучены. Чаще всего они объясняются тем, что при некотором значении pH образуются труднорастворимые оксиды, гидроксиды или соли, блокирующие поверхность металла и уменьшающие скорость его коррозии.

Скорость электрохимической коррозии металлов в растворах солей зависит от природы растворенной соли и ее концентрации, причем эта зависимость может быть различной:

- 1) если соль подвергается гидролизу, то она оказывает влияние на скорость коррозии, поскольку при этом уменьшается pH раствора (например, при гидролизе $AlCl_3$) или pH увеличивается (например, при гидролизе Na_2CO_3); с изменением концентрации таких солей изменяется кислотность раствора с соответствующим изменением скорости коррозии металла;

2) если растворенная в воде соль образует с продуктами коррозии металла пленку труднорастворимого соединения (например, пленка фосфата железа при коррозии железа в растворах соответствующих солей), то скорость коррозии уменьшается по сравнению с коррозией в воде;

3) если соли образуют с ионом корродирующего металла комплексы и облегчают протекание анодного процесса растворения металла (например, соли аммония или цианиды), это приводит к увеличению скорости коррозии. Подобное действие оказывают также галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-), называемые активными ионами. Они адсорбируются на поверхности оксидной пленки, вытесняют в ней ионы кислорода, что делает пленку растворимой и приводит к образованию пор и увеличению скорости коррозии металла. Действующие таким образом вещества называют **активаторами или ускорителями коррозии**.

Вещества, которые при введении в коррозионную среду заметно снижают скорость коррозии металла или сплава, называют **ингибиторами или замедлителями коррозии**. Они различны по своей природе и могут быть как неорганического, так и органического происхождения. Они адсорбируются на поверхности металла, часто создают экранирующую пленку и тормозят процесс коррозии. По этой причине они находят применение при защите металлов от коррозии.

На скорость электрохимической коррозии влияет также скорость движения электролита. Эта зависимость имеет сложный характер. Вначале скорость коррозии сильно возрастает (увеличивается подвод кислорода к поверхности металла), затем она уменьшается за счет образования защитных пассивных пленок при достаточно высоких концентрациях кислорода. При больших скоростях движения жидкости наступает механическое разрушение защитных пленок или даже металла, коррозия вновь возрастает. Если в воде имеются активные ионы (например, хлорид-ионы), то пассивации металла не наблюдается, и с увеличением скорости движения жидкости коррозия железа или стали непрерывно возрастает.

Повышение температуры в большинстве случаев оказывает значительное ускоряющее влияние на скорость электрохимической коррозии металлов.

Примеры электрохимической коррозии.

Во влажном воздухе на поверхности металла образуется слой влаги толщиной $d_{\text{вл}} = 10^{-3} - 10^{-7}$ м. Толщина слоя более 10^{-3} м соответствует полному погружению в электролит. В слое влаги всегда находится кислород O_2 и двуокись углерода CO_2 . Промышленные выбросы несут двуокись серы SO_2 , сероводород H_2S , окислы азота и др.

При 100%-й относительной влажности влага собирается в виде капель. При влажности 40...70 % наблюдается капиллярная и химическая конденсация. Капиллярная конденсация вызывается микровпадинами на поверхности, химическая – гигроскопичностью продуктов коррозии.

Различают атмосферную коррозию влажную ($d_{\text{вл}} = 10^{-8} - 10^{-7}$ м) и мокрую ($d_{\text{вл}} = 10^{-7} - 10^{-4}$ м), которые представляют электрохимическую

коррозию с кислородной деполяризацией. Двуокись SO_2 , растворяясь во влаге, образует растворы коррозионноопасных сернистых соединений, опасными являются двуокись азота NO_2 , аммиак и хлор. Промышленная пыль, способствуя конденсации, увеличивает скорость коррозии.

Морской коррозии подвергаются суда, портовые конструкции, береговые сооружения, устройства для добычи нефти и для получения питьевой воды и др. Морская вода является высокоагрессивной средой, так как содержит 30...50 г/л солей. Значительную часть составляют хлориды натрия и магния. Хлор, являясь активатором, увеличивает скорость коррозии, которая протекает с кислородной деполяризацией. Скорость коррозии также увеличивается при волнении моря. Морская вода обладает высокой электропроводностью, $\sigma \approx 3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Благодаря этому возможна контактная коррозия судовых деталей из разных материалов, например, гребной винт из бронзы и корпус судна из стали. Также подвержены коррозии ватерлиния благодаря разностной аэрации.

Почвенной коррозии подвержены подземные опоры, трубопроводы, кабели и др. Механизм почвенной коррозии не отличается от механизма коррозии во влажном воздухе или в морской воде. Содержание солей в почве составляет 0,01...4 г/л. По величине удельного сопротивления $\rho_{\text{п}}$ различают почвы: высокоагрессивные ($\rho_{\text{п}} < 10 \text{ Ом}\cdot\text{м}$), среднеагрессивные ($\rho_{\text{п}} = 10...20 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) и слабоагрессивные ($\rho_{\text{п}} > 20 \text{ Ом}\cdot\text{м}$). При коррозии образуются глубокие каверны, наблюдается также питтинг. Возможно образование коррозионных гальванопар по длине трубопровода, вследствие разной аэрации или разнородных металлов. Наиболее коррозионно опасны почвы, имеющие влажность 15...20 % и $\text{pH} = 3$.

Межкристаллитная коррозия. В сплавах возможно образование зерен с повышенным содержанием на границе легирующих компонентов. В результате пограничные участки зерен более склонны к пассивации, более устойчивы по сравнению с массой основного металла. Возникает межкристаллитная коррозия (МКК) – разрушение основного металла по границам зерен-кристаллитов. Наиболее часто МКК наблюдается в нержавеющей стали состава Fe-Cr-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni-Mn и др., встречается в никелевых (Ni-Cr-Mo) и алюминиевых сплавах (Al-Si-Mg), после кратковременного прогрева при 450 – 850 °С в хромистых сплавах железа.

На границах зерен образуются богатые хромом карбиды вида $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ и Cr_7C_3 , которые соседствуют с участками твердого раствора, обедненного хромом, и потому менее стойкими к коррозии. Создается коррозионная микрогальванопара, в которой разрушается менее стойкий пограничный участок.

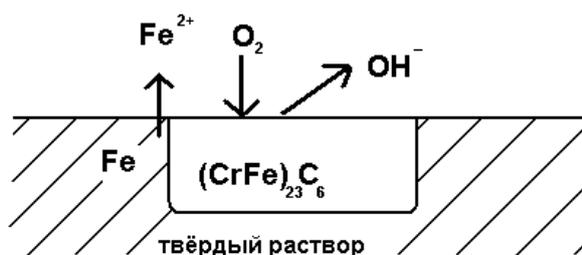


Рис. 1. Схема межкристаллитной коррозии в водной нейтральной среде

В водной среде разнородные участки поверхности имеют разный потенциал. Меньший потенциал будет на менее стойком участке, здесь идет процесс окисления металла. Участку с более прочными химическими связями отвечает больший по своему значению потенциал, здесь протекает процесс восстановления реагента из окружающей среды. Реагентами обычно являются:

в нейтральной среде – молекулы растворенного в воде кислорода, в кислой среде – ионы водорода. Коррозионную гальванопару, изображенную на рис. 1. можно представить электрохимической системой



окисление:



восстановление:



На поляризационной кривой с пассивацией металлов можно выделить две области МКК: 1) область $\Delta E_{1МКК}$ располагается между потенциалом начала пассивации $E_{нп}$ и потенциалом полной пассивации $E_{пп}$; 2) область $\Delta E_{2МКК}$ совпадает с областью перепассивации. Причиной межкристаллитной коррозии в области $\Delta E_{1МКК}$ является обеднение пограничных участков твердого раствора хромом, в области $\Delta E_{2МКК}$ – влияние неметаллических включений.

МКК замедляется при уменьшении концентрации углерода в стали, при введении в сплав на стадии выплавки титана, тантала и ниобия, которые реагируют с углеродом, образуя свои карбиды и уменьшая количество карбидов хрома в твердом растворе. Применяют также термические методы:

1. Закалка или перекалка стали при 1050...1100 °С.
2. Стабилизирующий отжиг в течение нескольких часов при 850...950 °С.

Контактная коррозия. В растворе электролита, в морской воде, во влажных атмосферных условиях при нарушении металлических покрытий создаются коррозионные гальванопары «металл анодного покрытия M_1 | металл изделия M_2 » и «металл изделия M_2 | металл катодного покрытия M_3 ». Так как контактирующие металлы имеют различный стационарный потенциал, то электроны в металлах вблизи поверхности начинают смещаться от участка с меньшим потенциалом к участку с большим потенциалом. Возникает контактный ток. Контактная коррозия – электрохимическая

коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы.

Металлическое покрытие может иметь поры, достигающие поверхности металла изделия M_2 . В этом случае возникают также коррозионные гальванопары «металлическое покрытие | дно пор».

Если потенциал изделия больше потенциала покрытия, то разрушается металл анодного покрытия, металл изделия M_2 не разрушается. Если потенциал изделия меньше потенциала покрытия, то разрушается металл изделия M_2 . Контактная коррозия локализуется в основном в области контакта двух металлов.

Менее всего подвергаются контактной коррозии металлы с близкими значениями стационарных потенциалов. Можно выделить шесть групп таких металлов:

1) Mg, Zn, Mn; 2) Cd, Al; 3) Fe, Pb, Sn, Co, Bi; 4) Ni, нержавеющие стали, Cu, латуни, бронзы, Cu-Ni сплавы; 5) Ag, Cr; 6) Au, Pt.