

Основы коррозии и защиты металлов



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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анодные реакции коррозионного процесса

Анодные реакции электрохимической коррозии чрезвычайно многообразны и сложны. Однако, можно выделить 7 направлений анодной реакции коррозионного процесса, приводящих к получению разнообразных продуктов коррозии.

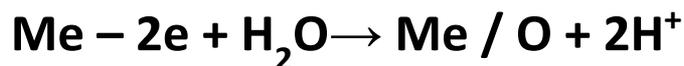


Анодные процессы электрохимической коррозии

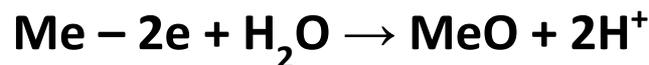
1. гидратированные катионы металла:



2. адсорбционную плёнку кислорода:



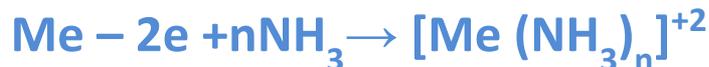
3. оксид металла:



4. гидроксид металла:



5. комплексные ионы металла:



6. сложные анионы металла:



7. труднорастворимые соли:





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анодные процессы электрохимической коррозии

- Сложность анодных процессов состоит том, что анодная реакция может протекать одновременно по **двум направлениям**, которые в свою очередь зависят от загрязнений присутствующих в коррозионной среде, в результате продукты коррозии получатся разные.

Так при коррозии меди в атмосфере могут получаться сложные оксисоли:

$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ – морская атмосфера;

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – промышленная атмосфера при повышенном содержании CO_2 ;

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – промышленная атмосфера при повышенном содержании SO_2

- Продукты коррозии со временем могут подвергаться

дегидратации, меняя свой состав: $2\text{Fe}(\text{OH})_3 - 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

H_2O



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анодные процессы электрохимической коррозии

- Каждая из перечисленных реакций протекает стадийно, в отдельных стадиях участвуют **ионы** коррозионной среды. Количество стадий и их вид неизвестны даже для самых простых случаев коррозии.
- Так для Fe в серной кислоте предложено 6 механизмов протекания анодной реакции коррозионного процесса и ни одному из механизмов окончательно не отдано предпочтение.
- Сложность анодных процессов еще и в том, что в времени меняется состояние поверхности металла: меняется площадь металла и поверхность обогащается более положительными элементами.



Анодные процессы электрохимической коррозии

- Анализируя вид получающихся продуктов, можно сделать вывод, что они могут быть **растворимыми и нерастворимыми** в коррозионной среде (электролите).
- Если они растворяются в электролите, то, сл-но, не оказывают никакого тормозящего действия на скорость коррозии.
- Если они нерастворимы, то тормозящее действие появится, но степень торможения будет зависеть от плотности, упорядоченности этих продуктов.
- В том случае, если продукты коррозии получаются нерастворимыми и плотными металл практически перестает корродировать (**пассивируется**).



Пассивность металлов

- Состояние повышенной коррозионной стойкости металла, вызванное торможением анодного процесса за счет образования адсорбционных пленок кислорода или труднорастворимых продуктов коррозии - называется *пассивностью*.
- В зависимости от **вида** продуктов коррозии различают пассивность, вызванную **кислородными соединениями металла** (адсорбционная пленка кислорода, оксид, гидроксид) и **солевую пассивность**.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

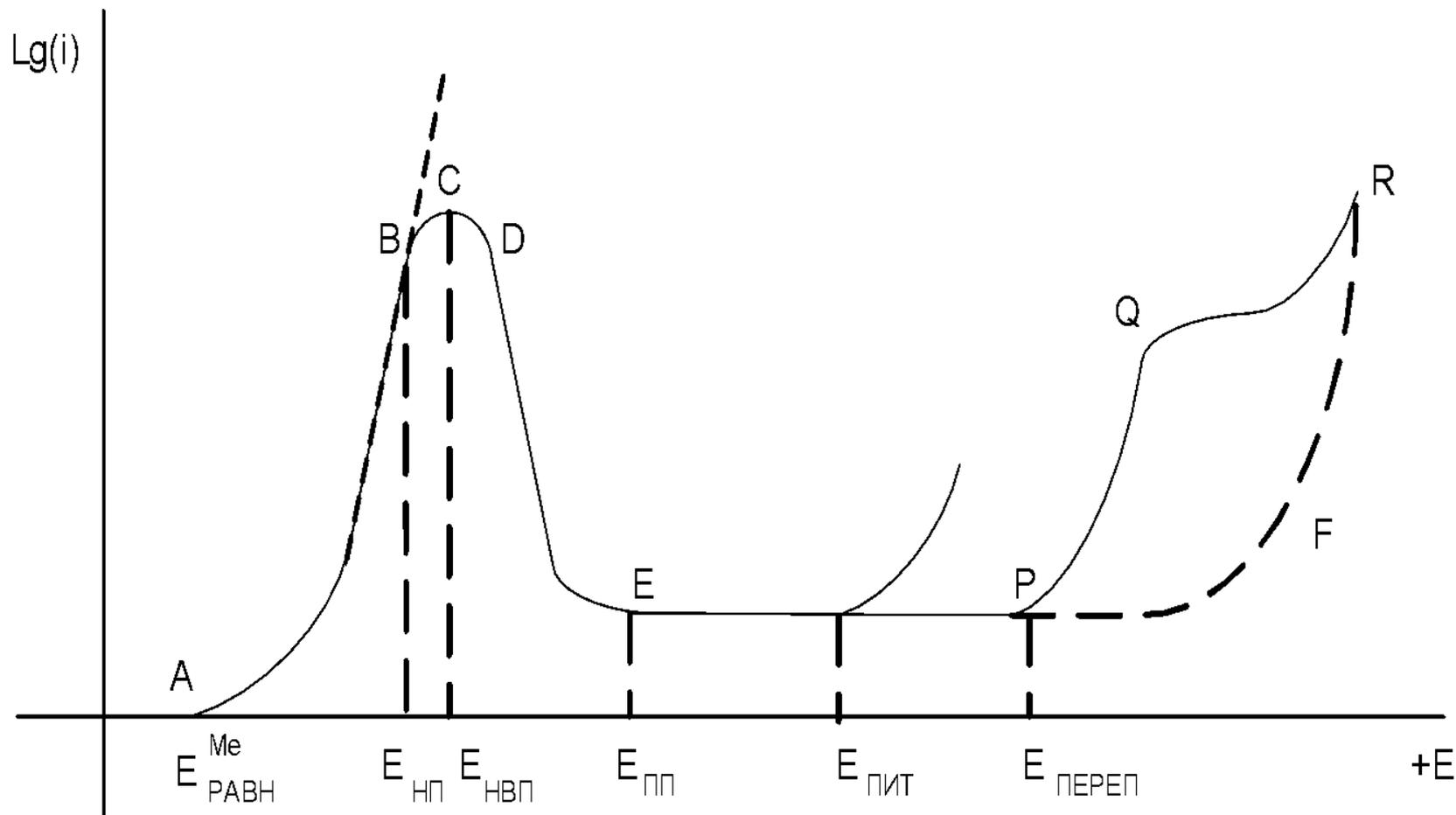
Пассивность металлов

Явление пассивности впервые было отмечено еще Ломоносовым, но широко изучать его начали только в 30 годы прошлого века в связи с разработкой первых **потенциостатов**, которые позволили снимать поляризационные кривые в **потенциостатическом режиме**.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла



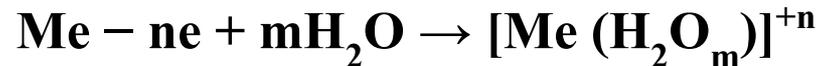


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

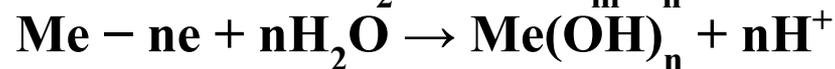
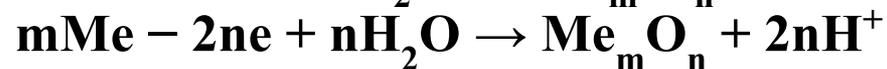
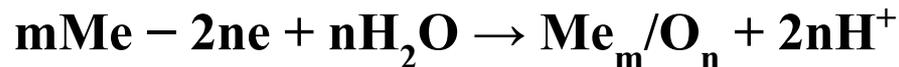
Анодная поляризационная кривая

На анодной поляризационной кривой выделяют следующие участки:

Участок АВ – область **активного растворения металла** с образованием гидратированных катионов:



При потенциалах положительнее потенциала начала пассивации ($E_{\text{нп}}$) происходит образование кислородных соединений металла по реакциям:



Анодный процесс при этом тормозится, зависимость $\lg(i) - E$ становится нелинейной. При потенциале положительнее $E_{\text{нвп}}$ (потенциал начала видимой пассивации) торможение анодного процесса за счет образования пассивирующих пленок становится большим, чем увеличение его за счет роста потенциала, значение анодного тока падает (**участок DE**).

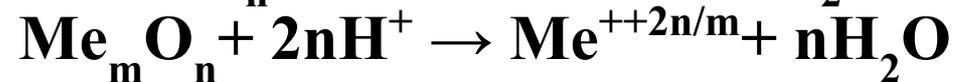
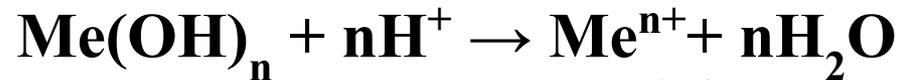


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

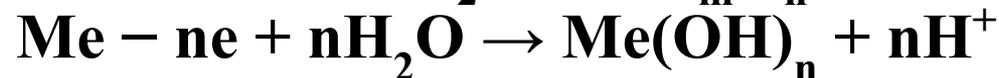
Анодная поляризационная кривая

Участок EP – область пассивации. Растворение металла происходит с небольшой скоростью, при этом на металле протекают параллельно две реакции:

а) **растворение** гидроксидных и оксидных пленок под воздействием окружающей среды:



б) **возобновление** гидроксидной и оксидной пленки за счет электрохимических реакций:



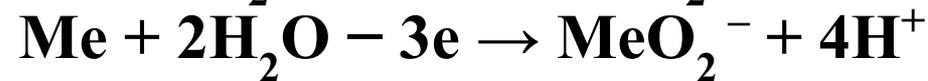
Скорость определяющей реакцией в этом случае является химическая реакция растворения оксида и гидроксида, в связи с чем в области пассивации скорость растворения металла не зависит от потенциала.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анодная поляризационная кривая

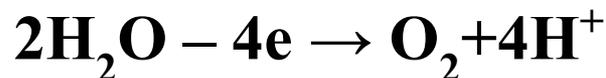
При потенциалах положительнее потенциала $E_{\text{переп}}$ (потенциал перепассивации) металл начинает растворяться с образованием сложных анионов металла:



В результате протекания этих реакций металл вновь активизируется, на анодной кривой наблюдается увеличение тока.

Участок QR характеризует предельный ток, обусловленный замедленностью отвода образующихся анионов MeO_2^{-2} , MeO_2^{-}

Очередное повышение величины тока на анодной кривой при потенциалах положительнее точки R связано с выделением кислорода по реакции:



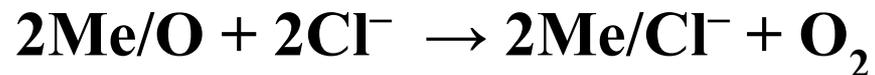


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анодная поляризационная кривая

Ход кривой с пассивацией во многом зависит от присутствия в электролите ионов хлора. При их наличии область пассивации может уменьшиться и повышение тока начинается при потенциале $E_{\text{пит}}$ (потенциал питтингообразования). Металл в этом случае растворяется локально, на его поверхности появляется ПИТТИНГ.

Влияние хлор иона на пассивность объясняется тем, что хлор–ионы, являясь поверхностно–активными, вытесняют адсорбированный кислород в порах оксидных и гидроксидных пленок, после чего поверхность металла в этих местах активизируется, начинается локальное растворение металла:



При большом количестве хлор–ионов в электролите пассивация может вообще исчезнуть.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Две теории пассивации

- До 70 годов прошлого века интенсивно шла дискуссия какие продукты ответственны за пассивность, вызванную кислород содержащими соединениями: адсорбционная пленка кислорода или фазовые пленки оксидов и гидроксидов.
- Поэтому существовали две теории пассивации:
 - 1. Адсорбционная теория**
 - 2. Теория фазовых пленок**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Две теории пассивации

- Долговременное существование двух теорий объясняется тем, что ни одна из теорий не могла объяснить всю совокупность экспериментальных данных по пассивности.

Фазовая теория пассивности

1. Хорошо объясняла ход классической анодной поляризационной кривой, но не объясняла частные ее случаи и влияние Cl^- - иона на ее ход.
2. Подтверждалась опытом Эванса.
3. Присутствием на поверхности оксидных и гидроксидных пленок при потенциале коррозии



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Две теории пассивации

Адсорбционная теория пассивности

1. Хорошо объясняет влияние хлор-иона на пассивацию.
2. Пассивацию в две ступени.
3. Экспериментальные данные по пассивности железа в 0,5% NaOH и Pt в KCl (6% оксида а скорость коррозии снижается в 4 раза, 12% в 10 раз).
4. Отсутствие оксидных пленок при пассивации никеля в растворах с аммиаком
5. Но не объясняет перепассивацию.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Использование явления пассивности на практике.

- Явление пассивации с успехом используется в практике защиты металлов от коррозии. (Al, Cu, Zn при атмосферной коррозии, легирование металлов, и т.д.)
- Фосфатирование, оксидирование, хроматирование.
- Особенный интерес представляет пассивность металлов в высокоагрессивных электролитах (например, в сильных кислотах), в которых защищать металл особенно трудно. (Fe в серной кислоте, Ti в азотной и серной кислотах)
- Анодная защита

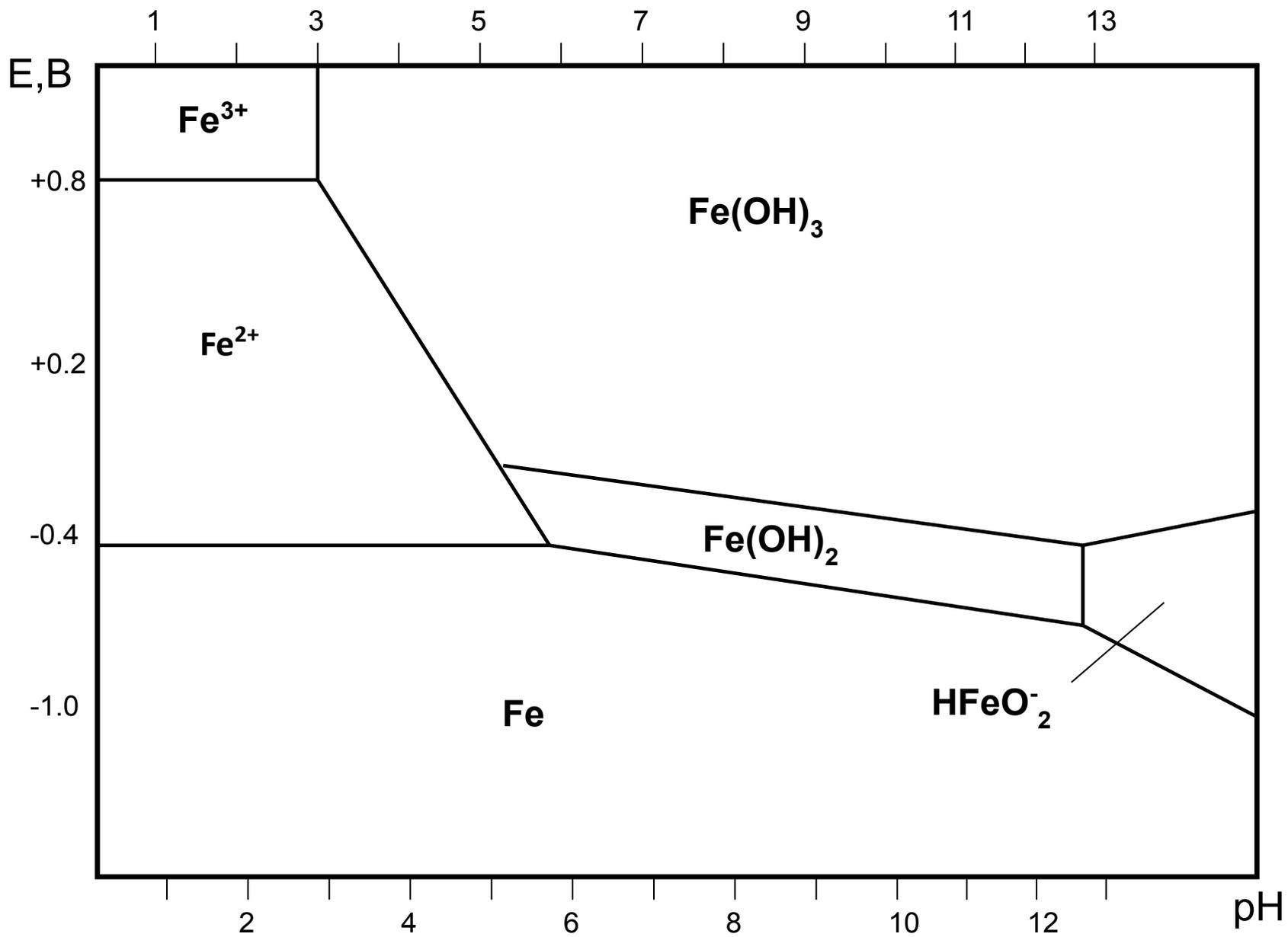


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анализ коррозионной ситуации

Чтобы проанализировать коррозионную ситуацию и оценить опасность коррозии необходимо выяснить:

- 1. По какому пути идёт анодная реакция коррозионного процесса, т.е. какие продукты коррозии получаются: растворимые, нерастворимые, упорядоченные, неупорядоченные;*
- 2. Какие катодные реакции идут на поверхности металла при коррозии, т.е. какие окислители её вызывают.*





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Поведение железа в условиях электрохимической коррозии

- 1. **$\text{pH} < 3$**

Два окислителя H^+ и O_2 , продукты коррозии Fe^{+2} (растворимые). Коррозия очень опасна.

- 2. **$3 < \text{pH} < 11,5$**

Окислитель O_2 , продукты коррозии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (нерастворимые, но неупорядоченные), коррозия опасна.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Поведение железа в условиях электрохимической коррозии

- **$11,5 < \text{pH} < 13$**

Окислитель O_2 , продукты коррозии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (нерастворимые, и упорядоченные), коррозия не опасна, железо пассивируется.

- **$\text{pH} > 13-14$**

Окислитель O_2 , продукты коррозии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeO_2^{-2} (нерастворимые упорядоченные и растворимые), коррозия увеличивается



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Поведение железа в условиях электрохимической коррозии

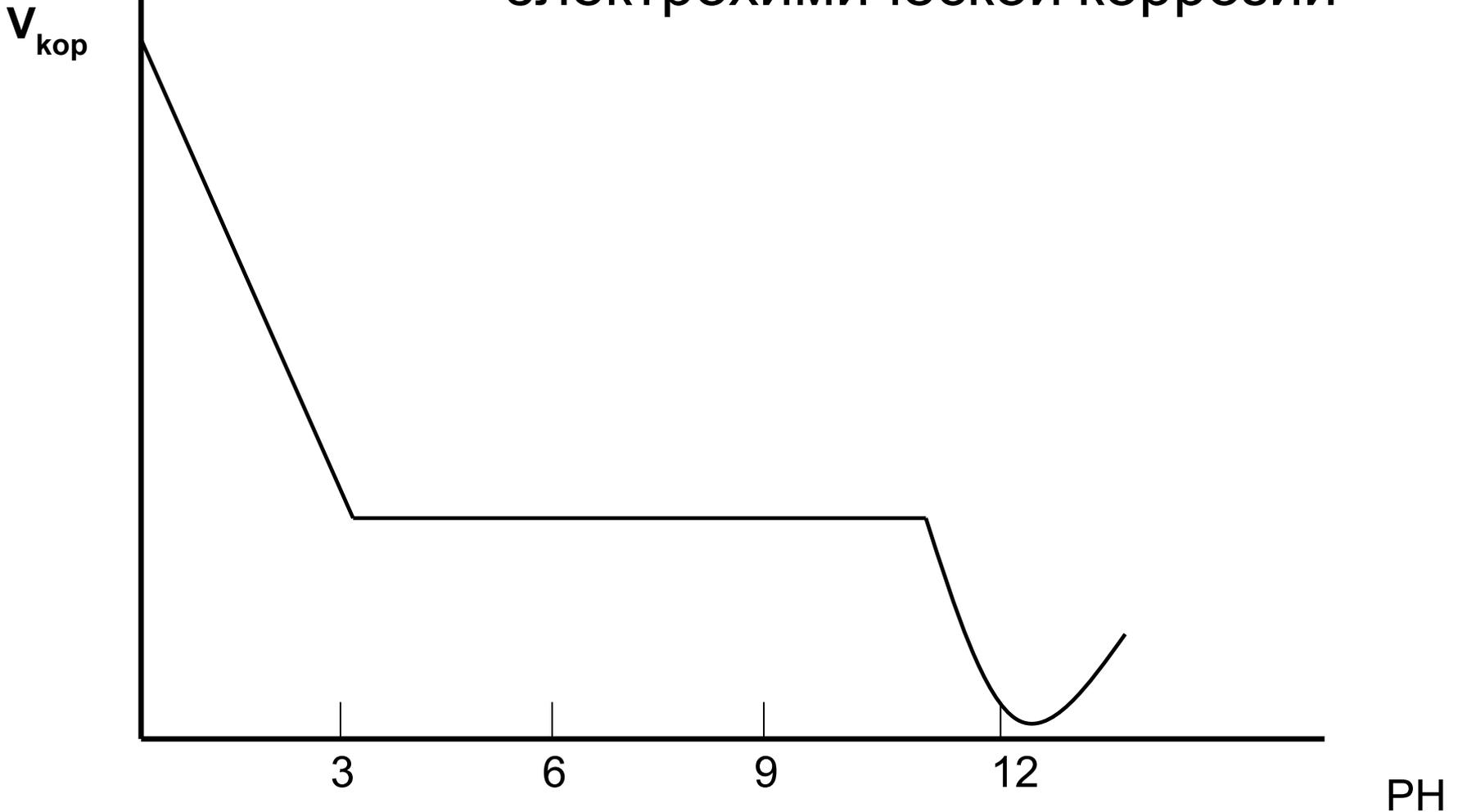


Рис. 1.3 Зависимость скорости коррозии железа от pH среды



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Поведение железа в условиях электрохимической коррозии

- Железо, углеродистые и низколегированные стали в условиях электрохимической коррозии необходимо защищать во всех средах, кроме слабощелочных с рН от 11,5 до 13.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

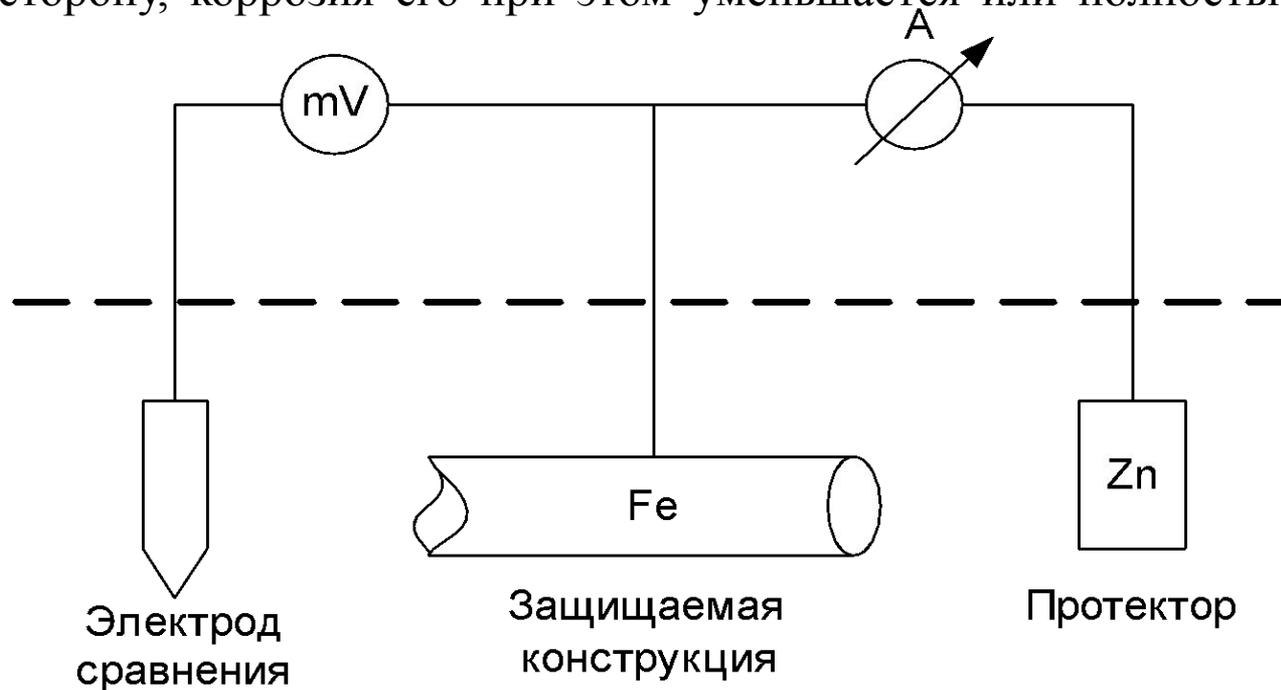
Влияние внешних и внутренних факторов на электрохимическую коррозию



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Протекторная защита

Протекторная защита основана на особенностях коррозии двух металлов в контакте. Согласно теории контактной коррозии, при контакте положительного металла M_2 с более отрицательным M_1 потенциал металла M_2 смещается в отрицательную сторону, коррозия его при этом уменьшается или полностью прекращается.

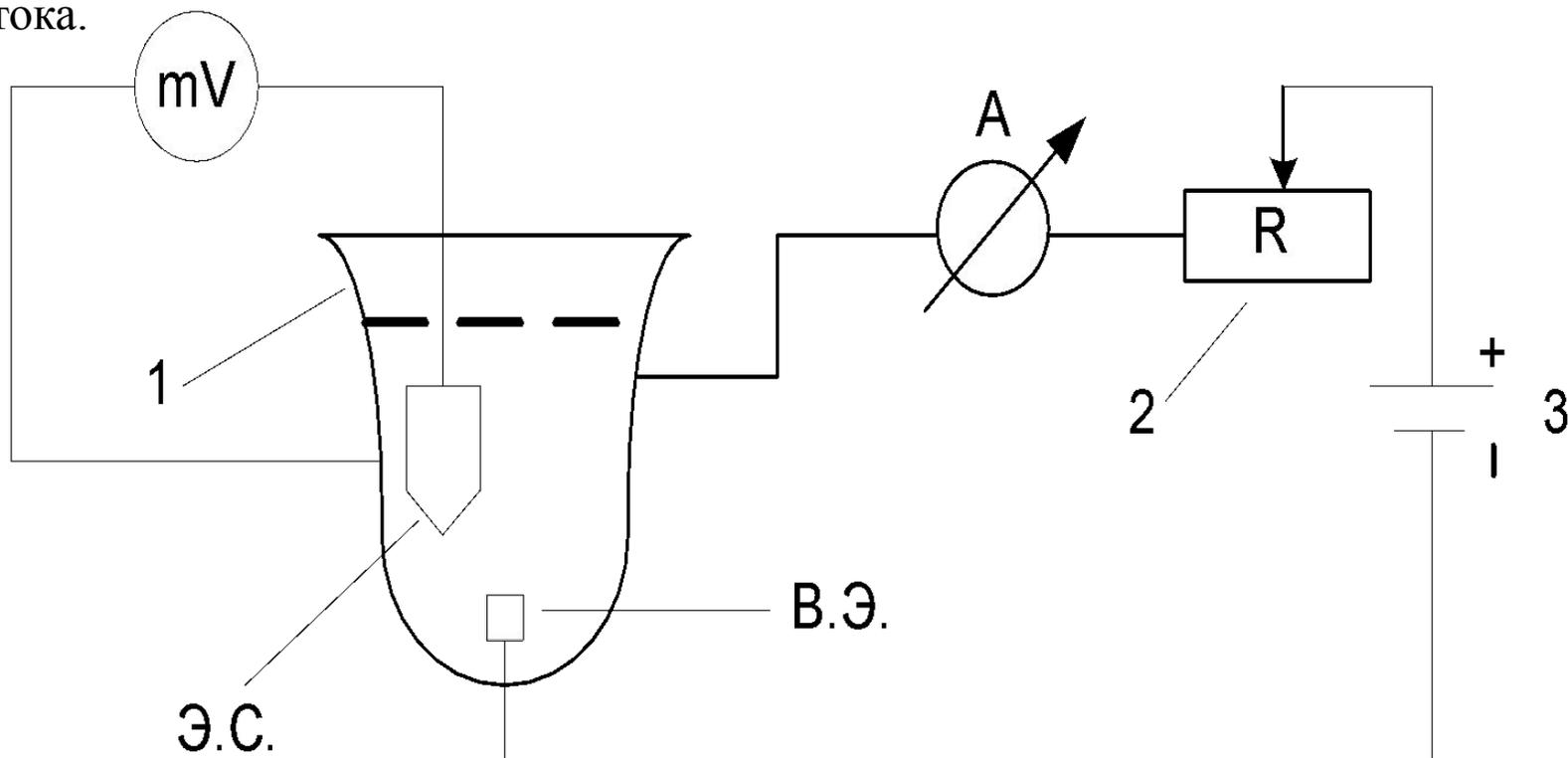




ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Анодная защита

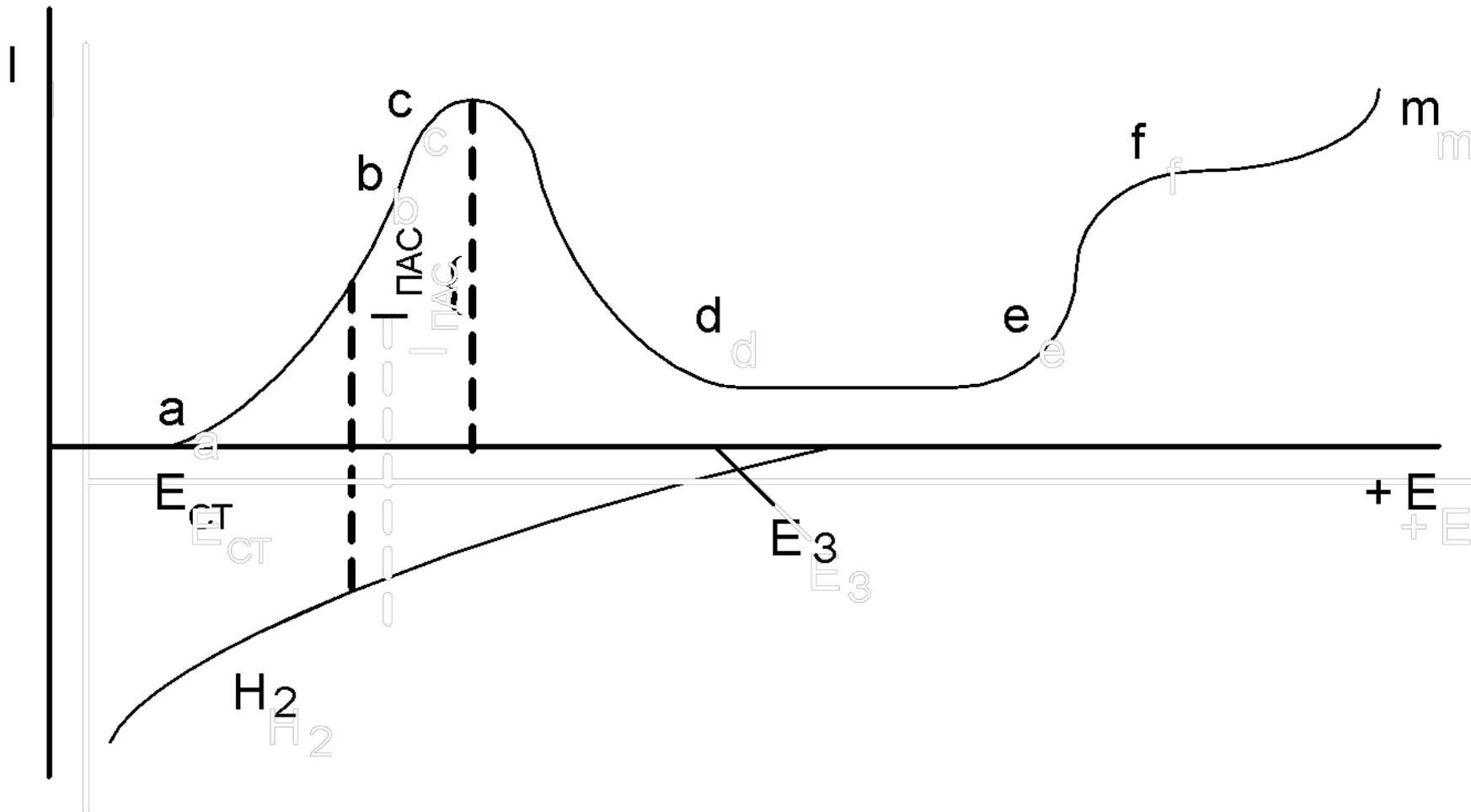
Анодная защита применяется только для металлов, склонных к пассивации в коррозионной среде. Она сводится к смещению потенциала металла из области активного растворения в область пассивации с помощью внешнего источника тока.





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Коррозионная диаграмма анодной защиты



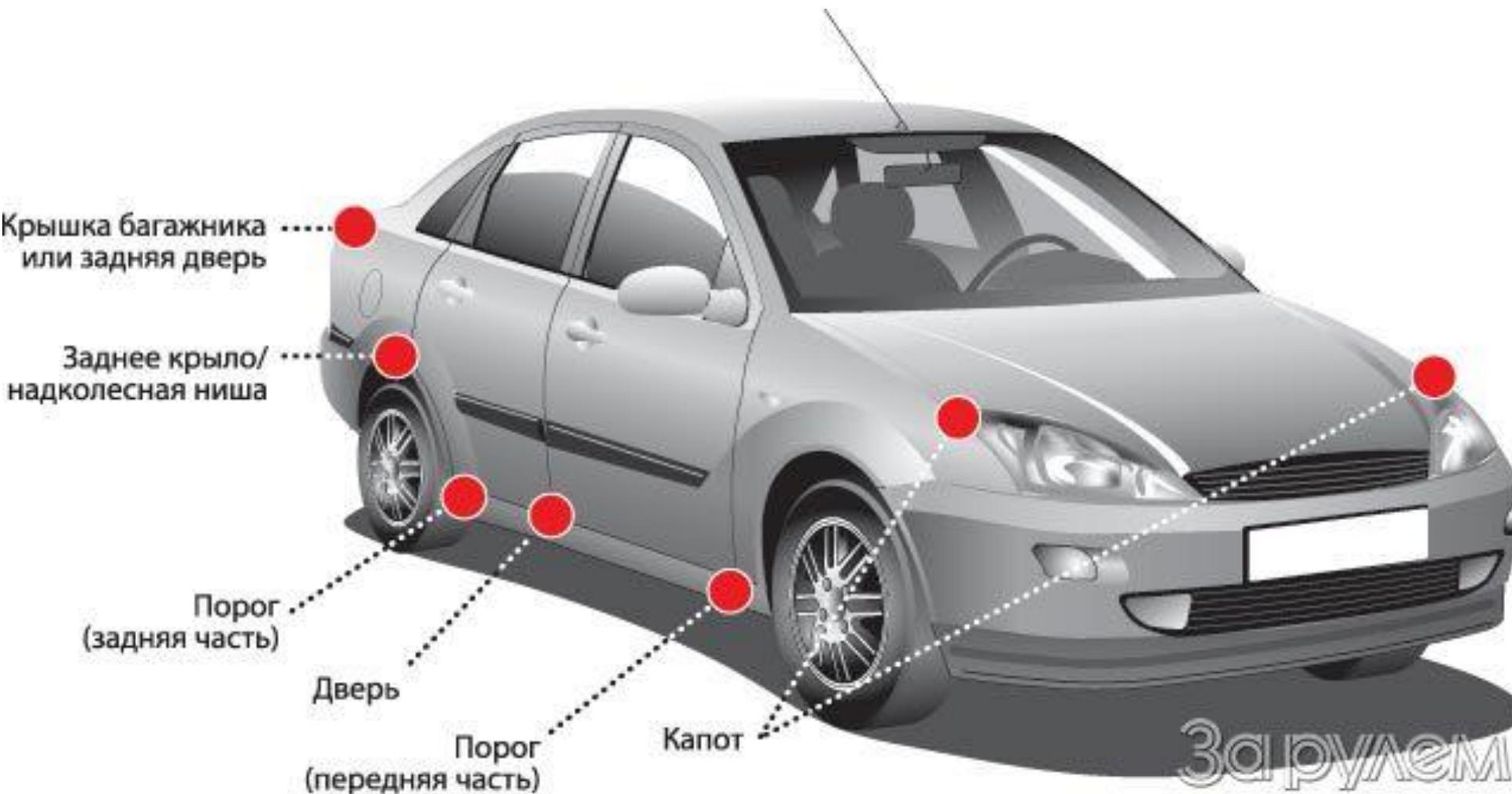


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

