

К о р р о з и я в ж и д к и х с р е д а х

Лекция 2

Коррозия в неэлектролитах

Обезвоженные апротонные органические растворители, жидкий бром, расплавленная сера и др.

Основными стадиями процесса являются:

- диффузия O_2 к поверхности,
- его хемосорбция,

- химическая реакция с металлом,
- десорбция продуктов и их диффузия в объем неэлектролита.

В зависимости от растворимости и защитных свойств пленки возможен **кинетический, диффузионный или смешанный контроль**. При наличии прослойки воды происходит **электрохимическая коррозия**.

Коррозия в жидких металлах

Этот Ф/Х процесс происходит в теплоносителях, имеет ряд разновидностей и заключается либо в переходе твердого М в жидкий, либо наоборот.

Простой случай - непосредственное растворение твердого металла в жидком. Количество растворившегося **М** и скорость процесса

определяются предельной P , V жидкого M и скоростью его циркуляции. Возможна также коррозия при образовании растворимых соединений твердого M с примесями в жидком (O_2 , H_2 , N_2 и др.), в отсутствие которых процесс ослаблен или не протекает.

Опасен и часто встречается **термический перенос** массы - в горячей зоне жидкометаллического контура твердый М растворяется, а в холодной кристаллизуется. **Коррозия растет при увеличении скорости потока, градиента t и t при постоянном градиенте.**

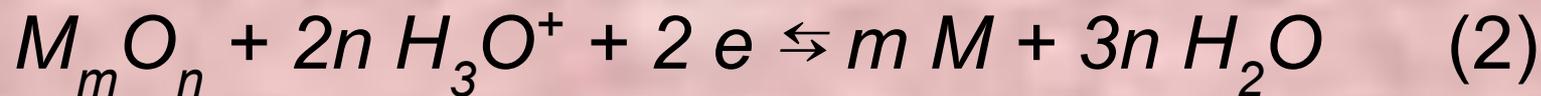
Имеет следующие *разновидности*:
выравнивание концентраций металлических и неметаллических компонентов сплавов, погруженных в жидкий М;

перенос М от более к менее напряженным участкам конструкции; самосваривание находящихся в контакте твердых М. Возможна также диффузия жидкого М в твердый, которая преимущественно происходит по границам зерен, что приводит к межкристаллитной коррозии при наличии напряжений.

Электролитная коррозия

Основа - теория коррозионного полиэлектрода, а также термодинамика, кинетика и механизмы частных электродных реакций: растворения металла, образования оксидов и гидроксидов, а также выделения восстановителей и растворения окислителей.

Устанавливаются **равновесия** (1) – (6):



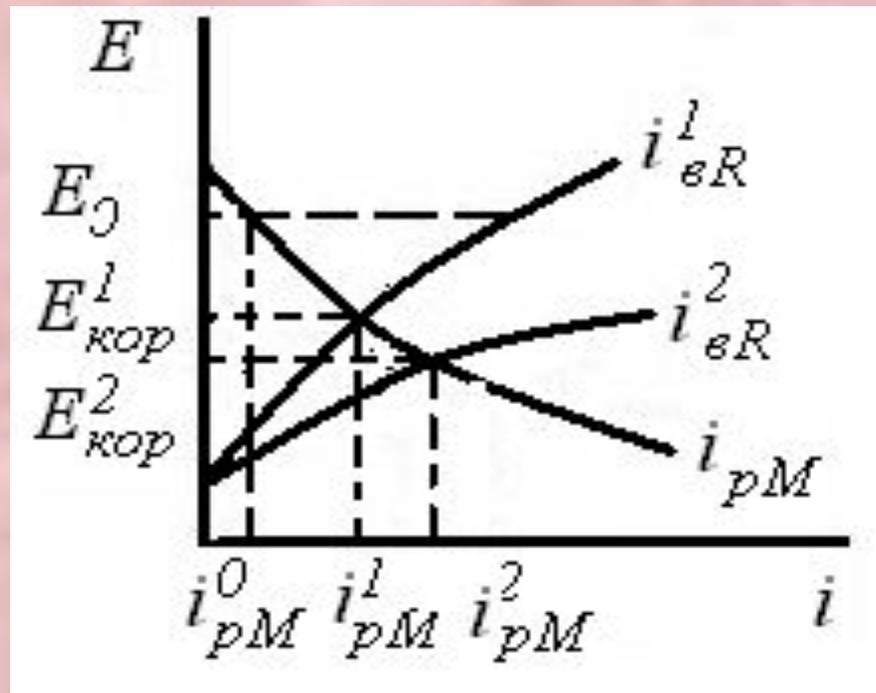
УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Принцип независимости:

на электроде одновременно и независимо друг от друга протекают все термодинамически возможные реакции.

В отсутствие осложняющих обстоятельств кинетическое уравнение (поляризационная кривая) для данной реакции не изменяется при протекании на электроде других электрохимических реакций.

Диаграмма, иллюстрирующая принцип независимости электродных реакций



Следствия из принципа

- По первому следствию при заданном E ($E=E_0$) (рис.) скорость каждой электрохимической реакции однозначно определена этим E ($i = i_{pM}^0$) и взаимное влияние отсутствует.
 - Второе следствие относится к стационарному $E_{кор}$, при котором скорости АР и КР взаимозависимы, но это обусловлено только изменением $E_{кор}$ (рис). Например, при растворении металла сопряжено с первой катодной реакцией $j_1 \equiv$, при в условиях изменения ПК катодной реакции $j_2 \equiv i_{pM}^1$.
- Реакции сопряжены за счет общего $E_{кор}$.

Выражение скорости и потенциала коррозии

Если $E_{кор}$ удален от $E_{M^{n+}/M}$ и от $E_{Ox/R}$, то $i_{pM} \approx i_M, i_{вR} \approx i_{Ox}$ и уравнения при ЗЭС в конц. растворе ($\psi^1 = 0$) имеют вид:

$$i_{pM} = k_M \exp [(1 - \alpha_M) nFE/(RT)] \quad (7)$$

$$i_{вR} = k_{Ox} [Ox] \exp[-\alpha_{Ox} zFE/(RT)] \quad (8)$$

При $E_{кор}$ $i_{pM} = i_{вR}$; значит $E_{кор}$ (9):

$$E_{кор} = \frac{RT}{[z\alpha_{Ox} + n(1 - \alpha_M)F]} \ln \frac{k_{Ox}}{k_M} [Ox]$$

Подставив $E_{кор}$ в выражения для скорости получим:

$$j = const [Ox]^{1/[1+z\alpha_{Ox}/n(1-\alpha_M)]}$$

при кислотной коррозии $\alpha_{Ox} = \alpha_M = 0,5$

$$E_{кор} = E_{кор}^0 - \frac{0,116}{1+n} pH$$

$$\lg j = \lg j_0 - \frac{n}{n+1} pH$$

Если катодная реакция лимитируется диффузией Ох или при $E_{кор}$ протекает с предельным током плотностью

$$i_d^{Ox} \quad \text{то} :$$

$$j = i_{eR} = i_d^{Ox}$$

$$E_{кор} = \frac{RT}{(1 - \alpha_M)nF} \ln \frac{i_d^{Ox}}{k_M}$$

Условие протекания коррозии:

$${}_p E_{M^{n+}/M} < {}_p E_{Ox/R} \quad \text{или}$$

$${}_p E_{M^{n+}/M} < E_{кор} < {}_p E_{Ox/R}$$

По уравнению Нернста при $t=0$

$${}_p E_{M^{n+}/M} = \infty, \text{ т.к. } [M^{n+}] = 0$$

$${}_p E_{Ox/R} = \infty, \text{ т.к. } [R] = 0$$

Следовательно, все металлы должны корродировать при малых t .

Теория локальных гальванических элементов

При коррозии в короткозамкнутом элементе **основной металл** - растворяющийся **анод**, а **ЭП примеси** – **микрокатоды**. Чистый металл с однородной эквипотенциальной поверхностью не должен корродировать.

Скорость процесса тем выше, чем больше разность потенциалов между электродами - движущая сила процесса.

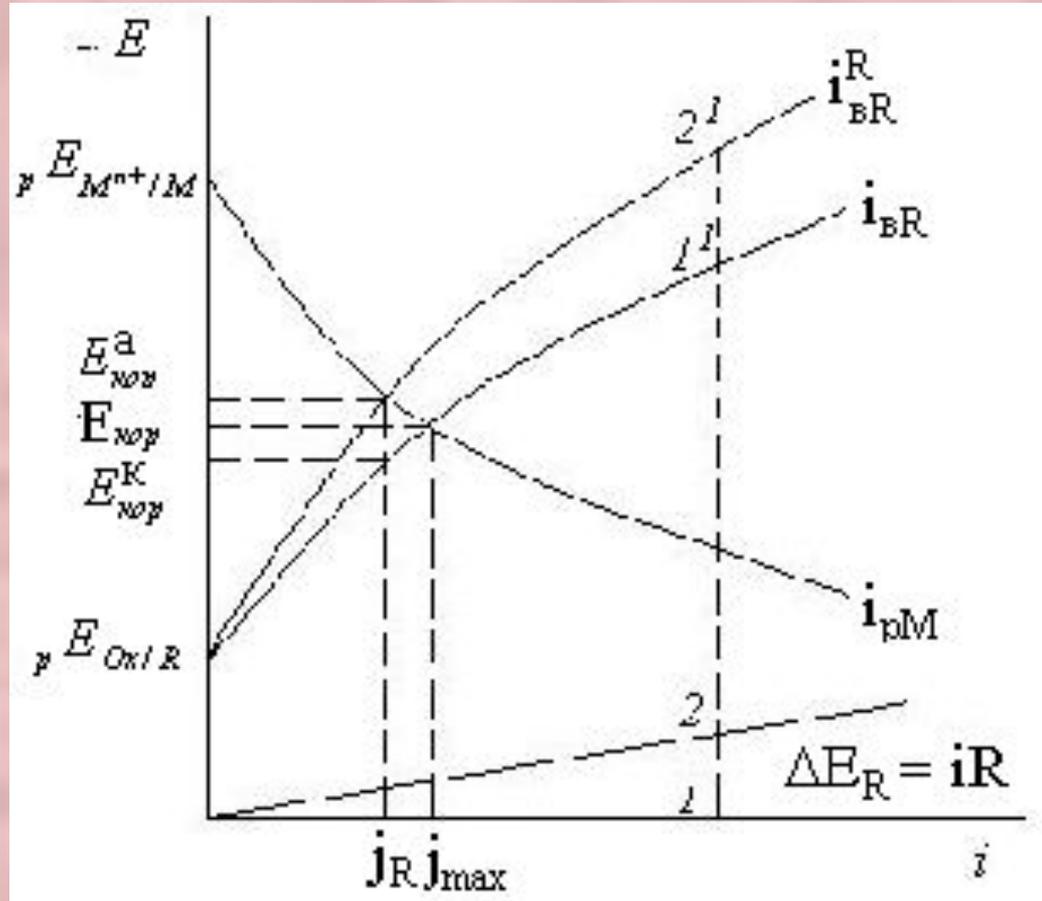
Теорию подтверждали:

- обнаруженные катодные и анодные участки на неэквипотенциальной поверхности
- снижение j по мере очистки металла от примеси.

Предложены **графический** и **аналитический** расчеты скорости коррозии.

1. Графический расчет проводился без учета омического фактора и его иллюстрируют кривые $E - i_{pM}$ и $E - i_{BR}$ на рис.2, позволяющие определить $E_{кор}$ и j_{max} :

Рис.2. Диаграмма при наличии омического фактора



Точка пересечения исправленной катодной кривой $E - i_{BR}^R$ с анодной $E - i_{pM}$ дает потенциал коррозии анодных участков $E_{кор}^a$ и новую скорость коррозии j_R . Точка на катодной кривой $E - i_{BR}^R$ при j_R отвечает потенциалу коррозии катодных участков $E_{кор}^k$. При этом

$$\Delta E_{кор}^R = E_{кор}^k - E_{кор}^a = j_R \cdot R \quad (10)$$

Чем больше R , тем выше неэквипотенциальность поверхности и меньше j_R .

2. Аналитический расчет

Уравнения, вытекающие из (10) и (11), представляющие разность потенциалов между МиК и МиА как сумму катодной, анодной поляризации и ΔE_R .

$$E_{\text{Ox/R}} - E_{\text{Mn+/M}} = \omega_k j_R + \omega_a j_R + Rj_R \quad (11)$$

Отсюда следует выражение для j_R :

$$j_R = (i_p E_{Ox/R} - i_p E_{Mn+/M}) / (\omega_k + \omega_a + R) \quad (12)$$

где ω - удельная поляризуемость при малой ΔE , когда зависимости $E - i_{pM}$ и $E - i_{BR}$ прямолинейны.

Это недостаток подхода, т.к. в реальных условиях при ΔE больше 50 мВ следует использовать тафелевы зависимости.

Недостатки ТЛГЭ

Не объясняла коррозию

- чистых металлов с однородной эквипотенциальной поверхностью (Hg в HNO_3),
- электроположительных М , у которых примеси более электроотрицательные (Au в царской водке),
- тот факт, что некоторые ЭП примеси (Pb, Cd) тормозили кислотную коррозию Zn

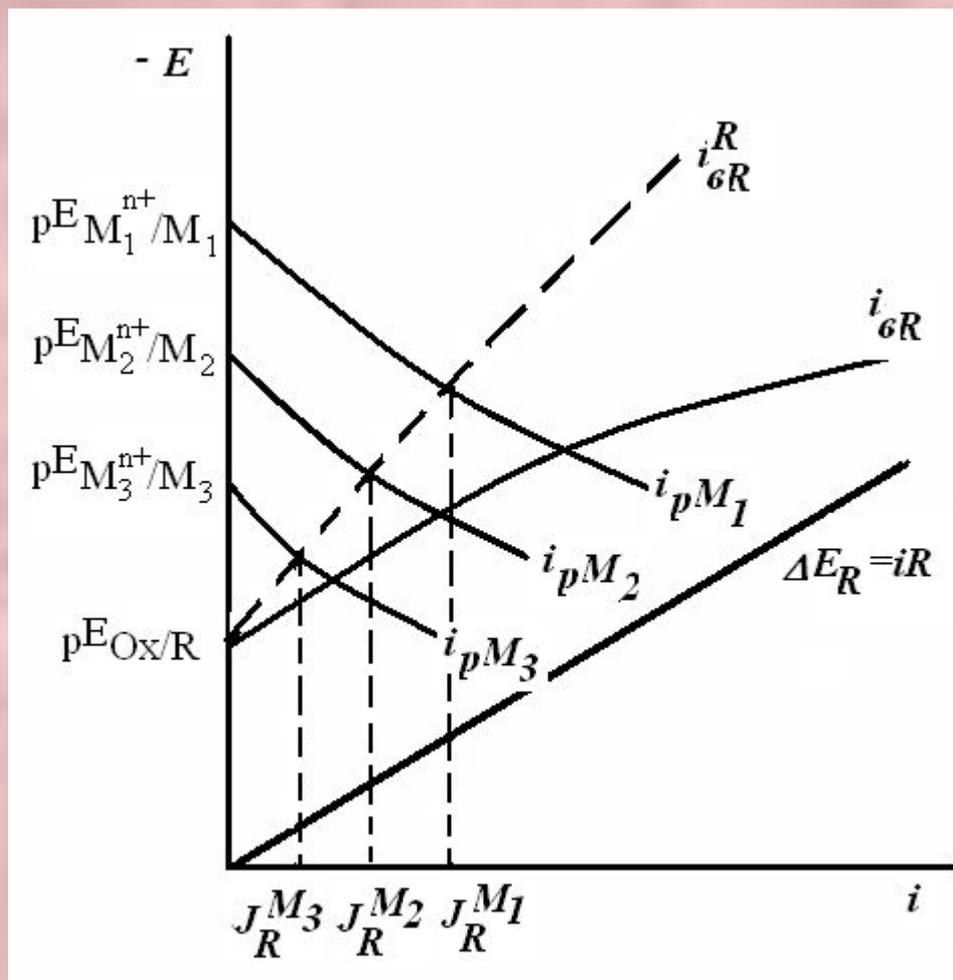
Модификационная теория

Использует верную модель ЛГЭ, но отличается от положений:

1. Катодная реакция выделения R может протекать по всей поверхности, но более эффективные катоды - участки с более низким η_R , что не связано с E_p . Выделение R возможно на основном металле и будут корродировать чистые M с однородной поверхностью, ЭП M, а ЭП примеси с более высоким η_R за счет сокращения активной поверхности будут снижать i_{BR} и соответственно j .

2. Разность E между катодными и анодными участками - следствие омического падения напряжения преимущественно в растворе или в пленке. Поэтому чем больше R , тем при прочих равных условиях меньше j_R .
При $R = \text{const}$ увеличение разности $j_p E$ и $\Delta E_{\text{кор}}$ приводит к росту j_R .

Рис.3. Диаграмма для трех металлов при наличии омического фактора



Механизмы коррозии

1. Гомогенно-электрохимический.

Реализуется на чистых М, поверхность которых однородна химически и структурно. Катодная и анодная реакции не связаны постоянно с ее определенными участками и могут мигрировать.

$$S_k = S_a = 1/2 S_{\text{общ}}$$

Условие стационарности $E_{кор}$ имеет вид:

$$J_{pM} = i_{pM} S_a = J_{BR} = i_{BR} S_k \quad (13)$$

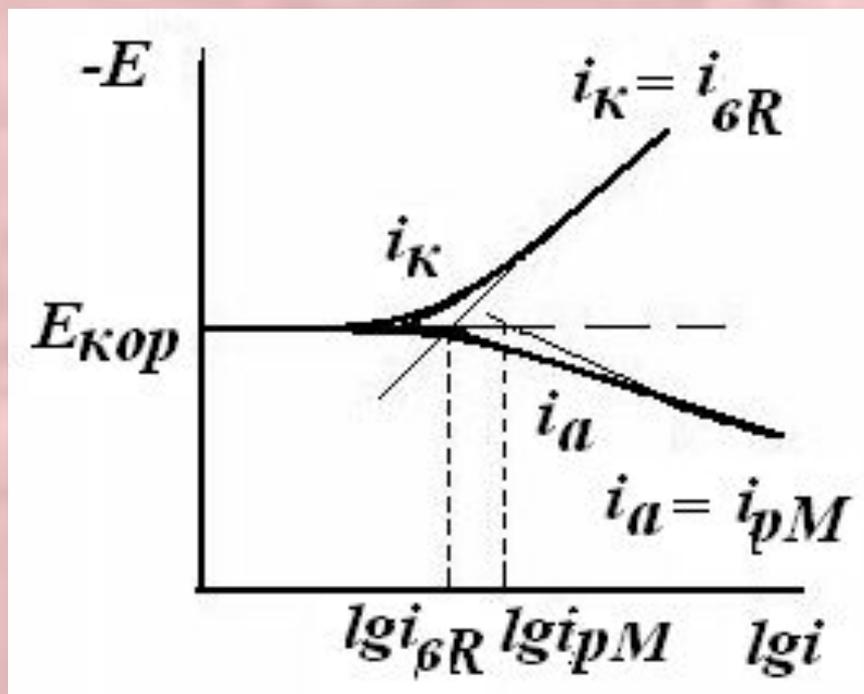
Т.к. $S_a = S_k$, то при $E_{кор}$ $i_{pM} = i_{BR}$. При достаточной поляризации $i_{pM} \approx i_a$ и $i_{BR} \approx i_k$. При экстраполяции прямых $E-\lg i_k$ и $E-\lg i_a$ на значение $E = E_{кор}$ позволяет определить i_{pM} и i_{BR} . Критерий механизма - точка пересечения экстраполированных участков ПК отвечает стационарному $E_{кор}$.

2. Гетерогенно-электрохимический механизм характерен для технических металлов и сплавов, а также при действии осложняющих факторов на отдельных участках. За счет неоднородности границы раздела **М - среда** катодная и анодная реакции преимущественно связаны с определенными участками. $S_a \neq S_k$ при стационарном $E_{кор}$ полные $J_{pM} = J_{BR}$, удельные скорости не равны ($i_{pM} \neq i_{BR}$).

Экстраполяция тафелевых участков на линию

$E_{\text{кор}}$ дает две удельные скорости i_{pM} и i_{BR} .

Поскольку на рис. $i_{\text{pM}} > i_{\text{BR}}$ то $S_{\text{к}} > S_{\text{а}}$.



Гетерогенность

Различают макро- и микро-электрохимическую гетерогенность, она может быть вызвана неоднородностью М (включения, сплавы), его поверхности (зерна, дислокации, неоднородность защитных пленок), внутренних напряжений в металле, жидкой фазы (различие концентраций M^{n+} , посторонних солей, окислителей, в том числе рН), а также физических условий (температуры, давления, полей).