

## ГЛАВА III ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

### 1 Электрохимический механизм коррозии металлов

Электрохимической коррозией называется самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие электрохимического взаимодействия их с окружающей электролитически проводящей 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 корродирующего металла.

Электрохимическая коррозия является наиболее распространенным типом коррозии металлов. По электрохимическому механизму корродируют металлы в контакте с растворами электролитов (морская вода, растворы кислот, щелочей, солей, расплавы солей и щелочей). В обычных атмосферных условиях и в земле металлы корродируют также по электрохимическому механизму, так как на их поверхности имеется пленка влаги с растворенными компонентами воздуха и земли.

Электрохимическая коррозия – гетерогенный и многостадийный процесс.

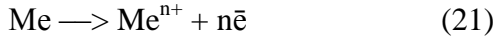
Первопричина электрохимической коррозии – термодинамическая неустойчивость металлов в данной коррозионной среде.

Все коррозионные процессы протекают с уменьшением свободной энергии и потому совершаются самопроизвольно. Однако в практическом отношении более существенно установление не принципиальной возможности коррозионного процесса, а скорости этого процесса в заданных условиях. Учение о коррозии

металлов в качестве основной задачи ставит именно этот вопрос – о скорости коррозии и влияющих на нее факторах.

Впервые идею об электрохимическом механизме коррозии высказал швейцарский химик Де ля Рив в 1830 г. Он наблюдал разрушение в растворе соляной кислоты цинка и его сплавов, содержащих 10 % олова, свинца, меди и железа, и установил, что скорость растворения цинка возрастает с увеличением в нем примесей. Это дало возможность предположить, что поверхность металла дифференцирована на катодные (примесь) и анодные (цинк) участки и представляет собой систему микрогальванических элементов. Поэтому сплавы растворяются значительно быстрее, чем чистые металлы. Эта идея была зарегистрирована в качестве открытия. Статья Де ля Рива, которую он представил в том же году Международному обществу философии и естественным наукам, послужила основой для создания современной по тому времени теории коррозии металлов и в настоящее время считается классической. Идея Де ля Рива, к сожалению, скоро и надолго была забыта. Лишь в начале прошлого столетия она становится общепризнанной, получив надежное экспериментальное подтверждение. Теория микрогальванических элементов развита в работах Г.В.Акимова и его сотрудников. Их представления о механизме коррозионного процесса реальны и не утратили значения и в настоящее время, хотя, исходя из теории микрогальванических элементов, нельзя, например, объяснить коррозию металлов высокой степени чистоты.

С электрохимической точки зрения коррозия металлов – это не простое окисление металлов, так как этот переход должен сопровождаться сопряженно идущим восстановительным процессом. В результате ионизации металла освобождаются электроны



и роль второго сопряженного восстановительного процесса состоит в их ассимиляции подходящим окислителем Ox с образованием устойчивого соединения Red:



Ионизация металла (анодная реакция) и процесс восстановления окислительного компонента коррозионной среды (катодная реакция) – это электрохимические процессы. Следовательно, трактовка процессов коррозии металлов в электролитически проводящей коррозионной среде возможна лишь на базе электрохимической кинетики.

В отличие от химических реакций электрохимические процессы контролируются не только концентрацией реагирующих веществ, температурными и другими параметрами, но и главным образом зависят от электродного потенциала корродирующего металла. Это в равной мере относится и к анодному, и к катодному процессам.

На рис. 7 представлена принципиальная схема электрохимического разрушения металла. На анодных участках (–) атомы металла теряют  $n\bar{e}$  и в раствор переходят образовавшиеся ионы  $\text{Me}^{n+}$ , а освободившиеся электроны перемещаются от анодных участков к катодным (+). Из раствора к катодным участкам подходят молекулы окислителя (деполяризатора) Ox и присоединяют  $n\bar{e}$ , образуется восстановленная форма окислителя – Red.

Таким образом, электрохимическая коррозия на неоднородной (гетерогенной поверхности) металла аналогична работе короткозамкнутого гальванического элемента.

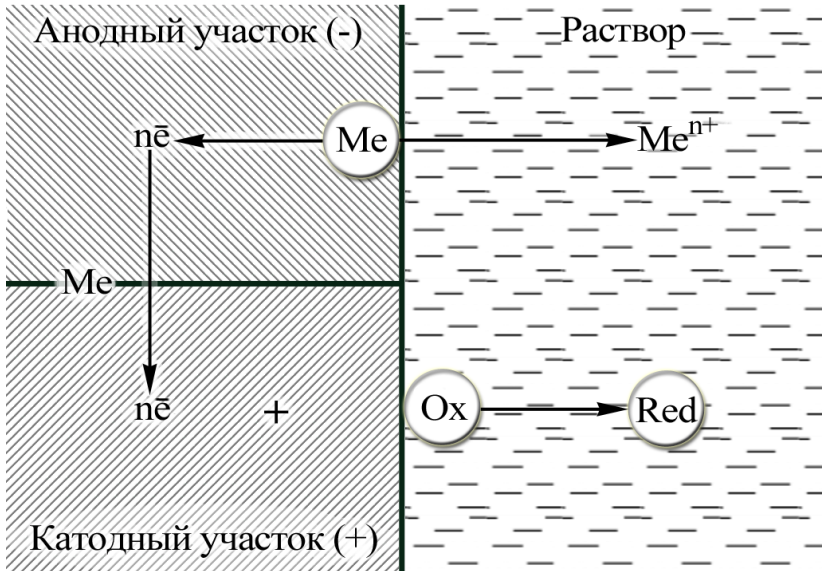


Рисунок 7 – Схема электрохимического коррозионного процесса

Подводя итог вышесказанному, можно выделить следующие особенности электрохимического механизма коррозии металлов:

- 1) подразделение электрохимического процесса коррозии на два одновременно протекающих, но в значительной степени независимых электродных процесса: анодный (ионизация металла) и катодный (ассимиляция избыточных электронов окислителем);
- 2) зависимость кинетики этих процессов, а следовательно, и скорости коррозии от величины электродного потенциала металла;
- 3) возможность локализации электродных процессов на различных участках металлической поверхности, где их протекание облегчено;

- 4) реализация материального эффекта процесса, приходящаяся преимущественно на анодные участки.

## 2 Термодинамика электрохимической коррозии

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих реакций:

анодной (окисление)  $Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$   
 и катодной (восстановление)  $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$ ,  
 где  $Ox$  – деполаризатор (окислитель), присоединяющий  $n$  электронов, освобождающихся в результате анодной реакции (ионизации металла),  $Red$  – восстановленная форма окислителя.

Термодинамическую возможность протекания электрохимической коррозии можно определить по изменению свободной энергии Гиббса

$$-\Delta G = nF\epsilon, \quad (22)$$

где  $F$  – число Фарадея;

$\epsilon$  – разность потенциалов, характеризующих катодную и анодную реакции:

$$\epsilon = \varphi_k - \varphi_a. \quad (23)$$

В соответствии с уравнением Нернста:

$$\varphi_k = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (24)$$

$$\varphi_a = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (25)$$

где  $\varphi^0$  – стандартные потенциалы;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

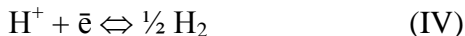
$a$  – активность соответствующих ионов.

Величины стандартных электродных потенциалов  $\varphi^0_{Me^{n+}/Me}$  различных металлов позволяют приближенно судить о термодинамической нестабильности металлов: чем более электроотрицателен потенциал металла, тем он активнее. Вместе с тем эти величины не являются, естественно, показателями реальной устойчивости металлов. Например, потенциал алюминия более чем на 1 В отрицательнее потенциала железа ( $\varphi_{Al^{3+}/Al} = -1,66$  В,  $\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$  В). Тем не менее изделия из алюминиевых сплавов устойчивы в обычной атмосфере и в нейтральных средах, в то время как скорость коррозии железа в этих условиях значительна. Это объясняется тем, что коррозия алюминия тормозится образованием на его поверхности оксидной пленки.

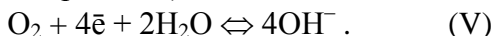
Реакция катодной деполяризации протекает при взаимодействии освобождающихся электронов с ионами (водорода, металла, анионами кислот), с нейтральными молекулами (кислородом, пероксидом водорода, галогенами), нерастворимыми оксидами и гидроксидами, с органическими соединениями.

В водных растворах окислителями (деполяризаторами), как правило, являются ионы водорода и молекулы кислорода. Поэтому основные катодные реакции следующие:

восстановление (разряд) ионов водорода (водородная деполяризация)



и восстановление (ионизация) молекул кислорода (кислородная деполяризация)



На рис. 8 представлена диаграмма потенциал – рН, позволяющая определить возможность протекания коррозии с водородной и кислородной деполяризацией.

Исходя из уравнения (24), выражение для расчета равновесного потенциала реакции (IV) имеет вид

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 + 2,3(RT / nF) \lg a_{H^+} / P_{H_2}^{1/2},$$

где  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = 0,0$  В,  $n = 1$ .

Когда  $P_{H_2} = 1$  атм, и с учетом того, что  $-\lg a_{H^+} = \text{pH}$ , для температуры  $25^0\text{C}$  получим

$$\varphi_{H^+/H_2}^0 = -0,059 \text{ pH}. \quad (26)$$

При изменении pH на единицу потенциал водородного электрода изменяется на 59 мВ. Потенциал кислородного электрода положительнее водородного на 1,23 В:

$$\varphi_{O_2/OH^-}^0 = 1,23 - 0,059 \text{ pH}. \quad (27)$$

В кислой среде ( $\text{pH} < 7$ ), если  $\text{pH} = 0$ , то  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = 0,0$  В,  $\varphi_{OH^-/O_2}^0 = 1,23$  В.

В нейтральной среде ( $\text{pH} = 7$ )  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = -0,415$  В,  $\varphi_{OH^-/O_2}^0 = 0,815$  В.

В щелочной среде ( $\text{pH} > 7$ ), если  $\text{pH} = 14$ , то  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = -0,83$  В,  $\varphi_{OH^-/O_2}^0 = 0,40$  В.

Таким образом, учитывая конкретные анодную и катодную реакции, пользуясь уравнениями (22) и (23), можно следующим образом определить возможность протекания процесса коррозии.

Коррозия возможна, если  $\Delta G < 0$ , то есть если  $\varphi_k > \varphi_a$ . Коррозия невозможна, если  $\varphi_k < \varphi_a$ . На диаграмме (рис. 8) приведены линии равновесного потенциала водородного (линия 1) и кислородного (линия 2) электродов, рассчитанные по уравнениям (26) и (27), и отмечены значения стандартных потенциалов некоторых

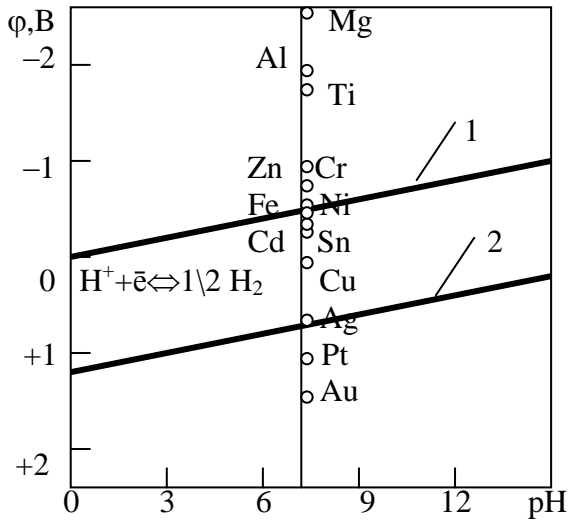


Рисунок 8 – Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от pH среды

металлов. Металлы, потенциалы которых расположены выше линии 1, могут корродировать под действием окислителей  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и растворенного  $\text{O}_2$ , так как

$\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$  и тем более  $\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ . Если потенциал металла находится между линиями 1 и 2, то металл может корродировать только с кислородной деполаризацией ( $\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ ). Металлы, потенциалы которых ниже

линии 2, корродировать не должны. Они будут корродировать только в том случае, если в растворе будет находиться более сильный окислитель, чем  $\text{H}^+$  и  $\text{O}_2$ , потенциал восстановления которого будет положительнее потенциалов этих металлов.



Таким образом, сопоставляя равновесные потенциалы металла и предполагаемого окислителя, можно сделать вывод о вероятности коррозионного процесса.

### 3 Необратимые потенциалы металлов

Уравнение Нернста (25) позволяет определить величину потенциала металла, погруженного в раствор собственных ионов. В этом случае (рис. 9 а) происходит обмен ионами между металлом и раствором ( $Me \leftrightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$ ), причем скорости перехода в прямом  $I_a$  и обратном  $I_k$  направлениях равны между собой и равны току обмена  $I_0$ :

$$I_a = I_k = I_0. \quad (28)$$

Отнесенный к единице поверхности ток обмена представляет собой плотность тока обмена  $i_0$  при  $20^{\circ}\text{C}$ :

	Fe	Cu	Ni	Ag
Раствор	FeSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>
$i_0, \text{A}/\text{cm}^2$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$10^{-7} - 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$

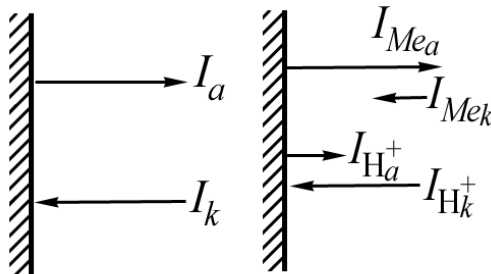


Рисунок 9 – Анодный и катодный токи, возникающие при обратимом (а) и необратимом (б) потенциалах

Если металл погружен в раствор собственных ионов, устанавливается обратимое (равновесное) значение потенциала. Такие условия характеризуются уравнением (28), когда прямой и обратный процессы обеспечиваются перемещением через границу металл-раствор только одного сорта ионов – ионов металла. В этом случае не наблюдается потеря металла ( $\Delta m = 0$ ).

В реальных условиях, когда металл корродирует, процесс обмена ионами не осуществляется только одним сортом ионов (рис.9 б). При этом анодный процесс обеспечивается в основном ионами металла, а катодный – ионами водорода. Установившийся при этом не изменяющийся во времени потенциал называется необратимым или стационарным. При таком значении потенциала сохраняется равенство анодных и катодных токов:

$$I_{\text{Mea}} + I_{\text{H}^+_{\text{a}}} = I_{\text{Mek}} + I_{\text{H}^+_{\text{k}}}$$

В этом случае  $I_{\text{Mea}} > I_{\text{Mek}}$  и, следовательно, происходит убыль массы металла ( $\Delta m > 0$ ).

Необратимые электродные потенциалы нельзя вычислить по уравнению Нернста (25); их можно определить только опытным путем. На их величину влияет очень много факторов. Как показано Г.В. Акимовым, наибольшее влияние оказывает химическая природа металла. Для разных металлов необратимый потенциал может изменяться в пределах 4 В. Механическая обработка поверхности металла, а также абсорбция растворенных в электролите газов, изменяет необратимый потенциал металлов в пределах 1 В. Механические напряжения изменяют потенциал на сотые и десятые доли вольта. Химическая природа и концентрация раствора изменяют необратимый потенциал от 0,1 до 1 В, изменение температуры на  $10^0\text{C}$  изменяет потенциал на сотые вольта.

В таблице 4 приведены электродные потенциалы некоторых металлов в 3 % растворе NaCl.

Таблица 4 – Электродные потенциалы металлов в 3 % растворе NaCl (по Г.В. Акимову)

Металл	Электродный потенциал, В		Металл	Электродный потенциал, В	
	начальный	конечный		начальный	конечный
Zn	-0,83	-0,83	Pb	-0,39	-0,26
Al	-0,63	-0,63	Ni	-0,13	-0,02
Cd	-0,58	-0,52	Cu	+0,02	+0,05
Fe	-0,34	-0,50	Ag	+0,24	+0,20
Cr	-0,02	+0,23	Ti	+0,10	+0,10

Таким образом, реальный коррозионный процесс характеризуется величиной необратимого (стационарного) значения потенциала, при котором одновременно протекает анодная и катодная реакции.

#### 4 Поляризация электродных процессов

Если замкнуть между собой два обратимых электрода при сопротивлении электролита между ними и во внешней цепи  $R$  и измерить идущий через них ток, то последний окажется меньше расчетного:  $\Gamma < I$ . Здесь  $I$  определяется уравнением

$$I = \frac{\varphi_k^0 - \varphi_a^0}{R}, \quad (29)$$

где  $\varphi_k^0$ ,  $\varphi_a^0$  – соответственно равновесные потенциалы катода и анода ( в отсутствие тока).

Так как омическое сопротивление  $R$  с течением времени меняется мало, то основная причина отклонения  $\Gamma$  от  $I$  связана с тем, что при прохождении тока потенциалы катода и анода изменяются. Если будем измерять потенциал каждого электрода ( $\varphi_k$ ,  $\varphi_a$ ) по мере увеличения проходящего через них тока, то обнаружим, что потенциал анода смещается в положительную сторону от равновесного потенциала (возрастает), а потенциал катода становится отрицательнее, то есть уменьшается (рис.10). Смещение (сдвиг) потенциала электрода от его равновесного значения при прохождении через границу

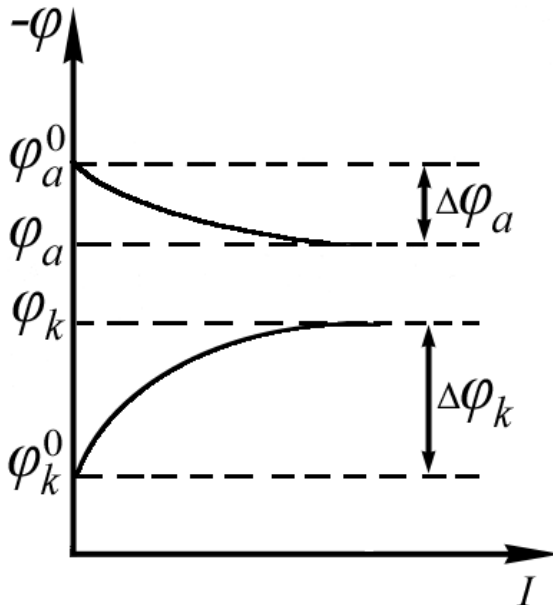


Рисунок 10 – Изменение потенциалов анода ( $\varphi_a$ ) и катода ( $\varphi_k$ ) гальванического элемента с ростом тока, протекающего между электродами

раздела фаз тока данной плотности называется электродной поляризацией  $\Delta\varphi$ . Изменение потенциала катода называется катодной поляризацией  $\Delta\varphi_k$ , а анода – анодной поляризацией  $\Delta\varphi_a$ . Количественно поляризация определяется величиной сдвига потенциала электрода от его равновесного значения.

Величина электродной поляризации для катодного процесса  $\Delta\varphi_k = \varphi_k^0 - \varphi_k$ , а для анодного –  $\Delta\varphi_a = \varphi_a - \varphi_a^0$ .

Поляризация наблюдается для любых электрохимических процессов (при работе гальванических элементов, при электролизе и коррозии металлов). Возникновение электродной поляризации связано непосредственно с той стадией процесса, которая определяет скорость всего процесса, то есть с наиболее замедленной стадией при последовательном протекании всех стадий. Установление природы каждой стадии, числа стадий и, конечно, наиболее медленной стадии составляет основную задачу кинетики электродных реакций.

В зависимости от того, какая стадия является скоростьюопределяющей, различают поляризацию: концентрационную, электрохимическую, химическую.

Наиболее замедленными могут быть транспортные процессы: доставка исходных компонентов из раствора к межфазной границе или, наоборот, удаление продуктов электродной реакции от границы раздела в раствор. Такие процессы осуществляются в основном за счет диффузии компонентов в соответствующем направлении, при этом происходит изменение его концентрации в приэлектродном пространстве. Возникающий при этом сдвиг потенциала называют концентрационной поляризацией.

Поляризацию электрода, обусловленную замедленностью самой электрохимической реакции,

называют электрохимической или перенапряжением. Различают катодное  $\eta_k$  и анодное  $\eta_a$  перенапряжения:

$$\eta_k = \varphi_k^0 - \varphi_k, \quad \eta_a = \varphi_a - \varphi_a^0.$$

Перенапряжение имеет место для любых электрохимических процессов. Перенапряжение выделения или растворения металлов, как правило, невелико. Однако, наблюдаются случаи, когда оно становится значительным. Например, при выделении железа из 1 н раствора его сульфата оно составляет 0,24 В, а при выделении кобальта – 0,28 В. Наиболее высокие значения перенапряжения наблюдаются в случае электролитического выделения водорода ( $\eta_{H_2}$ ) и кислорода ( $\eta_{O_2}$ ). Наиболее изучено перенапряжение выделения водорода на металлических катодах.

Наряду с электрохимическими реакциями в многостадийном электродном процессе могут быть чисто химические реакции, константы скорости которых не зависят от потенциала. Такая реакция может протекать гомогенно (в растворе) или гетерогенно (на поверхности электрода). Если скорость такой химической реакции затруднена, то возникающую поляризацию электродов можно назвать химической.

Необходимо отметить, что в последнее время вместо термина «поляризация» стали использовать термин «перенапряжение» с соответствующими обозначениями  $\eta_k$  и  $\eta_a$ . Так, концентрационную поляризацию называют перенапряжением диффузии, электрохимическую – перенапряжением перехода, а химическую поляризацию – перенапряжением реакции. Перечисленные виды перенапряжения могут возникнуть в определенных условиях, и в теории электрохимической коррозии они являются важнейшими.

## 5 Кинетика анодной реакции

Термодинамические данные позволяют определить лишь возможность протекания коррозии, а ее реальная опасность определяется конкретными условиями протекания коррозионного процесса. Поэтому необходимо рассмотреть кинетику этого процесса, состоящего из двух сопряженно протекающих реакций – анодной и катодной.

Рассмотрим кинетику анодной реакции. Именно она и приводит к материальным потерям. Ее результат можно количественно определить, например, по убыли массы образца корродирующего металла.

Скорость электрохимической реакции характеризуется величиной тока  $I$  или величиной плотности тока  $i$ . Это следует из закона Фарадея, в соответствии с которым изменение массы  $dm$  пропорционально электрохимическому эквиваленту  $k_э$ , величине тока  $I$  и времени  $d\tau$ . Так как скорость реакции – это изменение массы во времени, отнесенной к единице

поверхности ( $\frac{dm}{d\tau \cdot S}$ ), то

$$\frac{dm}{d\tau \cdot S} = k_э \frac{I}{S} \quad \text{или}$$

$$\frac{dm}{d\tau \cdot S} = k_э i.$$

Электрохимический эквивалент  $k_э$  для данной реакции величина постоянная, то очевидно, что плотность тока  $i$  характеризует скорость электрохимической реакции.

Для описания кинетики анодной реакции следует учесть, что энергия активации и, следовательно, скорость электрохимического процесса зависят от величины электродного потенциала. Поэтому энергию активации  $W_a$  прямого ( $Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$ ) и обратного ( $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me$ ) перехода ионов металла (см. рис. 9а) можно выразить следующим образом:

$$W_a = W_a^0 - \beta nF\varphi, \quad (30)$$

$$W_k = W_k^0 + \alpha nF\varphi. \quad (31)$$

В этих уравнениях  $W_a^0$  и  $W_k^0$  – часть энергии активации, не зависящая от изменения потенциала;  $\beta$  и  $\alpha$  – коэффициенты переноса, учитывающие долю влияния потенциала на анодную и катодную реакции. При этом  $\alpha + \beta = 1$ .

В соответствии с уравнениями (2, см. часть 1) (30) и (31) скорости прямого  $i_a$  и обратного  $i_k$  переходов можно выразить уравнениями:

(32)

$$i_a = k_a \exp\left[\frac{\beta nF\varphi}{RT}\right], \quad (33)$$

$$i_k = k_k [Me^{n+}] \exp\left[-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right],$$

где  $k_a$  и  $k_k$  – константы скорости анодного и катодного переходов;

$[Me^{n+}]$  – концентрация ионов металла.

Значения потенциала  $\varphi$  можно представить как сумму величины равновесного потенциала  $\varphi_p$  и величины сдвига потенциала  $\Delta\varphi$  ( $\varphi = \varphi_p + \Delta\varphi$ ). Учитывая это и введя соответствующие поправки в константы  $k_a$  и  $k_k$ , можно в уравнениях (32) и (33) заменить значение потенциала на  $\Delta\varphi$ . Тогда суммарная скорость процесса составит



$$i_A = i_a - i_k = k_a \exp\left[\frac{\beta n F \varphi}{RT}\right] - k_k [Me^{n+}] \exp\left[-\frac{\alpha n F \varphi}{RT}\right]. \quad (34)$$

В условиях равновесия  $\Delta\varphi = 0$  и скорости катодной и анодной реакций равны между собой и равны плотности тока обмена  $i_0$ , то есть  $i_0 = i_k = i_a$ , и на основании уравнений (32) и (33) можно записать

$$i_0 = k_a = k_k [Me^{n+}].$$

Подставляя выражения для плотности тока обмена в уравнение (34), получаем

$$\begin{aligned} i_A &= i_0 \exp\left[\frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT}\right] - i_0 \exp\left[-\frac{\alpha n F \Delta\varphi}{RT}\right] = \\ &= i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha n F \Delta\varphi}{RT}\right] \right\}. \end{aligned} \quad (35)$$

При значительном сдвиге потенциала в положительную сторону преимущественно протекает анодная реакция, поэтому можно пренебречь вторым членом в уравнениях (34) и (35):

(36)

$$i_A = k_a \exp\left[\frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT}\right]$$

или

(37)

$$i_A = i_0 \exp\left[\frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT}\right].$$

Из уравнений (36) и (37) следует, что скорость анодной реакции ионизации металла тем выше, чем выше ток обмена и больше величина сдвига потенциала.

Графическую зависимость потенциала от тока (плотности тока) или, наоборот, тока (плотности тока) от потенциала называют поляризационной кривой (ПК).

Уравнение (36), которое является уравнением анодной поляризационной кривой, выражено графически на рис.11 а. Если в этих координатах графически выразить уравнения (32) [аналогично (36)] и (37), то это будет выглядеть так, как показано на рис. 11 б. Точка пересечения кривых соответствует равновесному состоянию  $\Delta\varphi = 0$ , а  $lgi = lgi_0$ . Наклон анодной кривой  $-RT/\beta nF$ , катодной  $RT/\alpha nF$ .

Если графически суммировать величины токов, то надо учитывать, что при большом сдвиге потенциала от равновесного состояния будет протекать только один процесс – катодный или анодный. Поэтому при суммировании левые части кривых следует учитывать только в области малых отклонений от равновесного потенциала. Результат суммирования представлен на рис. 11 в.

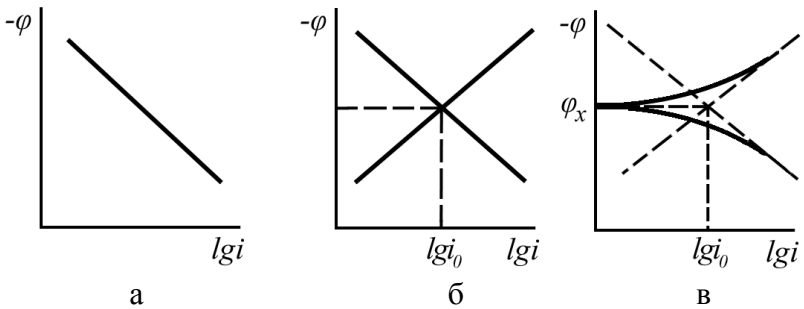


Рисунок 11 – Поляризационные кривые:

а) анодная; б) анодная (1) и катодная (2); в) кривые, полученные в результате суммирования кривых (1) и (2) (см. рис. б)

Итак, разрушение металла протекает в результате анодной реакции. Кинетика этого процесса описывается уравнением (36) и анодной кривой на графике рис. 11 в.

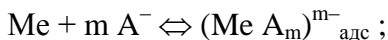
Анодный процесс, как правило, протекает не в одну стадию, обычно это многостадийный процесс. И изучение кинетики таких процессов начинается с экспериментального определения коэффициента  $\mathbf{b}$  в уравнении Тафеля. Далее подбирается стадийная схема и устанавливается медленная стадия, контролирующая суммарный процесс и дающая коэффициент  $\mathbf{b}$ , близкий к экспериментально найденному.

Исследованием стадийности реакций ионизации металлов занимались многие ученые. Теория многостадийных процессов развита в работах К. Феттера и Дж. Бокриса. Наиболее полное экспериментальное обоснование этот вопрос получил в работах В.В. Лосева с сотрудниками (1955 – 1965 гг.).

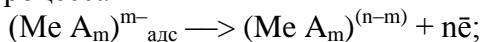
Итак, рассмотрена кинетика анодной реакции  $\text{Me} \Leftrightarrow \text{Me}^{n+} + n\bar{e}$ , то есть кинетика ионизации металла в растворе собственных ионов. В растворах более сложного состава кинетика анодной реакции в значительной мере определяется типом и концентрацией компонентов раствора (молекулами растворителя, анионами электролита).

Согласно современным представлениям анодное растворение металлов идет через образование комплекса металла с анионами (или другими компонентами раствора) в несколько последовательных стадий:

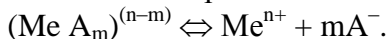
- 1) специфическая адсорбция анионов на поверхности металла



- 2) электрохимическая стадия, определяющая скорость всего процесса



- 3) распад комплекса на простые ионы



Многие экспериментальные данные дают основание заключить, что металлы растворяются с участием анионов, а уравнения, описывающие кинетику растворения металлов [например, (32)], нуждаются в уточнении. Суть этих уточнений состоит в том, что константа скорости процесса ионизации металла, входящая в уравнение (32), в действительности постоянная лишь в определенных интервалах концентраций анионов в растворе.

При этом важна роль не только анионов, содержащихся в растворе, но и ионов гидроксидов, всегда присутствующих в водных растворах. Кроме того, участие анионов или нейтральных молекул воды в процессе перехода ионов металла в раствор приводит к тому, что из одностадийного этот процесс превращается в последовательность нескольких самостоятельных стадий, в том числе и таких, которые не связаны с переносом заряда, то есть чисто химических. При этом, как и всегда, существует стадия, контролирующая скорость всего процесса. Если такой стадией является химическая реакция, протекающая необратимо, а все остальные равновесны, то это отражается на форме кинетического уравнения.

Нередко анодное растворение металлов осложняется вторичными явлениями. Так, образование на поверхности корродирующего металла фазовых или адсорбционных солевых или оксидных слоев приводит к пассивации анодного растворения, которая проявляется в ослаблении зависимости его скорости от потенциала, в достижении определенной плотности тока растворения, а иногда и в изменении типа зависимости.

## 6 Коррозия металлов с водородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, у которых роль катодного деполяризатора выполняет ион водорода, принято называть процессами коррозии металлов с водородной деполяризацией.

Процесс разряда ионов водорода на катоде имеющий исключительно важное практическое значение, исследовался на протяжении нескольких десятилетий и принадлежит к числу наиболее детально исследованных процессов. Большая заслуга в исследовании этого процесса принадлежит прежде всего научным школам А.Н. Фрумкина, Эванса, Феттера, Тафеля, Фольмера, Гейровского и др.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией наиболее вероятна при следующих основных условиях:

- 1) в кислых средах при достаточной активности ионов водорода. Не случайно, что большинство металлов корродируют в растворах соляной и серной кислот с выделением водорода;
- 2) при достаточно отрицательных значениях потенциалов металлов. Это может быть обусловлено:

а) отрицательным значением  $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ ; коррозия щелочных металлов и магния в воде и водных растворах NaCl; б) очень низкой активностью ионов металла в растворе ( $a_{Me^{n+}}$ ), то есть коррозией свинца, олова и др. металлов в слабощелочных средах, или коррозией железа в сильнощелочных средах.

Общая реакция разряда ионов водорода на катоде может быть представлена уравнением



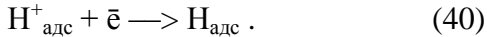
Катодный процесс водородной деполяризации в кислых средах состоит из следующих стадий:

1 Транспорта ионов водорода ( $H^+ \cdot H_2O$ ) к поверхности корродирующего металла за счет диффузии, конвекции или миграции.

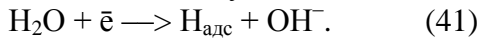
2 Адсорбции ионов водорода на поверхности металла



3. Разряда (восстановление) ионов водорода

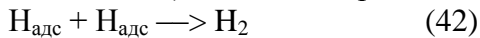


В щелочных растворах концентрация  $H^+$  – ионов мала, поэтому коррозия металлов с выделением водорода идет за счет восстановления молекул воды

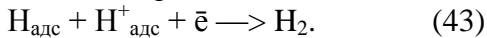


4 Диффузии и растворения части атомов водорода в металле. Часто это приводит к охрупчиванию металлов.

5 Молизации (рекомбинации) атомов водорода



или электрохимической десорбции



Стадия (42) чисто химическая, (43) – электрохимическая.

6 Отвода молекул водорода от поверхности металла вглубь раствора за счет диффузии и конвекции.

Образование и отрыв пузырьков водорода от поверхности металла



Стадии 4 и 5, а также (43) и (44) идут соответственно параллельно, а остальные протекают последовательно.

В большинстве случаев стадия 1 протекает быстро, то есть концентрационная поляризация в кислых растворах незначительна. Это объясняется тем, что: а) ионы водорода обладают самой высокой подвижностью и б) у поверхности металла происходит дополнительное перемешивание раствора выделяющимися пузырьками газообразного водорода. Концентрационная поляризация становится

заметной, например, в нейтральных растворах или при очень больших скоростях коррозии. Может быть замедленной стадия отвода образующегося молекулярного водорода с поверхности металла, что приводит к возникновению концентрационной поляризации по молекулярному водороду. В основном же при коррозии металлов с водородной деполяризацией при высокой концентрации ионов водорода в растворе скорость—определяющей является стадия 3 или стадия 5, что вызывает перенапряжение водорода  $\eta_{H_2}$ , то есть смещение потенциала от его равновесного значения в отрицательную сторону.

Водородное перенапряжение зависит от плотности катодного тока. Эту зависимость впервые обнаружил Тафель, который предложил эмпирическую формулу

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i_k,$$

где  $a$  — постоянная, зависящая в основном от природы металла и состояния его поверхности, температуры и других факторов, численно равная величине  $\eta$  при  $i_k = 1$ ;  $b$  — постоянная, связанная с механизмом возникновения перенапряжения водорода.

Из уравнения Тафеля следует, что перенапряжение водорода является линейной функцией  $\lg i_k$ . Полученные разными авторами поляризационные кривые имеют значительный разброс (в основном из-за неодинаково тщательной очистки растворов) и поэтому не имеет особого смысла использовать количественные значения перенапряжений на разных металлах для практических целей. Однако можно выделить три группы металлов по величинам их относительных перенапряжений: 1) металлы с высоким перенапряжением водорода (Pb, Hg, Zn, Cd, Tl); 2) металлы со средними величинами перенапряжений (Fe, Cu, Al, Sn); 3) металлы с низким перенапряжением водорода (Pt, Pd).

Скорость выделения водорода зависит от строения двойного электрического слоя на границе раздела металл (катод) – раствор. Поэтому присутствие в растворе веществ, способных адсорбироваться на поверхности металла может существенно изменить кинетику разряда ионов водорода. Например, присутствие в растворе солей висмута или мышьяка повышает перенапряжение водорода. Поверхностно–активные вещества – кислоты, спирты и другие также приводят к повышению перенапряжения водорода ( на 0,1 – 0,2В).

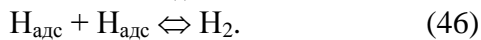
Как правило, перенапряжение водорода уменьшается в кислых растворах при адсорбции на электроде анионов; адсорбция катионов в этих растворах приводит к повышению перенапряжения.

С повышением температуры перенапряжение уменьшается. Для металлов с высоким перенапряжением это уменьшение составляет примерно 20–40 мВ на каждые 10<sup>0</sup>С.

Следует отметить, что при значениях тока, близких к току обмена, перенапряжение водорода линейно зависит от величины тока, а не от его логарифма, ибо по уравнению Тафеля при  $i \rightarrow 0$   $\eta \rightarrow \infty$ , что лишено физического смысла.

Несмотря на значительное число последовательных и параллельных стадий в суммарном процессе при разряде ионов водорода, наибольшего внимания заслуживают два основных механизма, имеющих наибольший практический интерес. Они же экспериментально доказаны.

Механизм Фольмера–Тафеля можно записать в виде последовательно протекающих реакций:



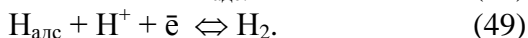
Первая из них называется реакцией Фольмера, вторая – реакцией Тафеля.



Для щелочного раствора реакция Фольмера протекает по уравнению



Другим механизмом является механизм Фольмера–Гейровского



Вторая из этих реакций называется реакцией Гейровского. Иногда эту реакцию называют электрохимической десорбцией.

Кроме тафелевой, все отмеченные реакции являются типичными электрохимическими реакциями или, как их называют, реакциями перехода. А реакция Тафеля – типичная химическая реакция. Ее часто называют реакцией молизации, так как в результате ее образуется молекулярный водород.

Как первый, так и второй механизмы имеют решение относительно тока и относительно перенапряжения. Получаемые уравнения достаточно сложны для их практического использования\*, но последнее не исключается.

Среди многочисленных теорий перенапряжения водорода наиболее важными и общепризнанными являются две теории: теория замедленного разряда и теория замедленной рекомбинации.

Теория замедленного разряда была выдвинута Колли, количественно сформулирована Эрдей–Грузом и Фольмером, развита и усовершенствована А.Н.Фрумкиным и его школой, которые учли строение двойного электрического слоя. Согласно этой теории

---

\* Решения этих уравнений можно найти в монографиях по кинетике электродных процессов (См., например, Феттер К. Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. – М.: Химия, 1967).

замедленной стадией является реакция Фольмера, она и определяет скорость всего процесса восстановления ионов водорода.

Теория замедленного разряда приложима ко всем электрохимическим процессам с замедленной электрохимической стадией разряда или ионизации, то есть к любым реакциям перехода, и изложена выше (см. с.14, п.5) применительно к процессу растворения металла. Именно при изучении катодного процесса разряда водородных ионов и его поляризации складывались основные положения электрохимической кинетики электродных процессов.

Тогда аналогично уравнению (35) суммарная скорость катодного процесса водородной деполяризации составит

$$i_K = i_0 \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha F \eta_{H_2}}{RT}\right] - \exp\left[\frac{\beta F \eta_{H_2}}{RT}\right] \right\}. \quad (50)$$

При значительном сдвиге потенциала в отрицательную сторону преимущественно протекает реакция разряда ионов водорода, поэтому можно пренебречь вторым членом в уравнении (50):

$$i_K = i_0 \exp\left[-\frac{\alpha F \eta_{H_2}}{RT}\right]. \quad (51)$$

Уравнение (51) приводит к формуле Тафеля

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i_K,$$

где

$$a = -\frac{RT}{\alpha F} \cdot 2,303 \lg i_0, \quad b = \frac{RT}{\alpha F} \cdot 2,303,$$

если принять  $\alpha = 0,5$ , то  $b = \frac{2RT}{F} \cdot 2,303 = 0,118 \text{ В}$

при  $25^{\circ}\text{C}$ , что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Таким образом, теория замедленного разряда дает хорошее совпадение коэффициента  $b$  с опытными данными, объясняет зависимость  $\eta_{\text{H}_2}$  от рН раствора и строения двойного электрического слоя.

Согласно теории замедленной рекомбинации скоростьопределяющей является реакция (26). Эта теория впервые была выдвинута Тафелем, поэтому и реакцию (45) называют реакцией Тафеля. Наиболее обстоятельно теория замедленной рекомбинации сформулирована Н.И. Кобозевым и Н.И. Некрасовым.

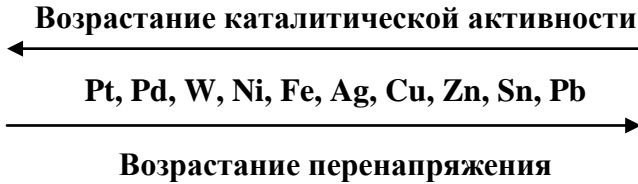
При высоких плотностях тока, когда  $i_{\text{к}} \gg i_0$

$$\eta_{\text{H}_2} = - \frac{RT}{2F} \ln i_0 + \frac{RT}{2F} i_{\text{к}} = a + b \lg i_{\text{к}}, \quad (52)$$

$$\text{где } a = - \frac{RT}{2F} 2,303 \lg i_0, \quad b = \frac{RT}{2F} \cdot 2,303 = 0,029\text{В.}$$

Таким образом, эта теория тоже дает логарифмическую зависимость перенапряжения водорода от катодной плотности тока, то есть по форме это уравнение Тафеля, однако численное значение коэффициента  $b = 0,029 \text{ В}$  вместо даваемого теорией замедленного разряда и опытными данными, где  $b = 0,12 \text{ В}$ .

Существенным доводом в пользу теории замедленной рекомбинации является совпадение ряда металлов по возрастающим значениям водородного перенапряжения с расположением металлов по убывающей каталитической активности при рекомбинации водородных атомов:



Величина перенапряжения на разных металлах была связана Н.И.Кобозевым и Н.И. Некрасовым с адсорбционной способностью металлов по отношению к атомарному водороду.

Таким образом, теория замедленной рекомбинации объясняет зависимость перенапряжения водорода от материала катода : чем больше склонность металла к взаимодействию с атомами водорода, тем легче протекает рекомбинация водородных атомов и тем ниже перенапряжение водорода.

Недостатками теории замедленной рекомбинации являются:

- 1) несоответствие теоретического и опытного значений в коэффициенте  $\mathbf{b}$  ( $b_{\text{опытн}} = 4 b_{\text{теорет}}$ );
- 2) независимость перенапряжения от состава раствора;
- 3) при предельном насыщении поверхности катода  $\text{H}_{\text{адс}}$  должно быть предельное значение тока, а этого не наблюдается.

Обе теории перенапряжения водорода теория замедленного разряда и теория замедленной рекомбинации не являются взаимоисключающими. В зависимости от материала катода и от условий процесса механизм возникновения перенапряжения водорода может быть тем или иным. Для металлов с высоким перенапряжением водорода (Hg, Pb, Zn, Cd, Tl) ответственной за перенапряжение водорода является стадия разряда ионов водорода, для металлов с низким перенапряжением водорода (платиновые металлы) – замедленная

рекомбинация, а для некоторых металлов (например, Fe, Ni, Ti) – замедленность обеих этих стадий.

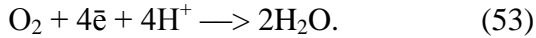
Итак, для коррозии металлов с водородной деполяризацией наиболее характерными являются следующие признаки:

- 1 сравнительно малая зависимость процесса от перемешивания раствора, особенно в растворах кислот;
- 2 отчетливо выражена зависимость процесса коррозии от pH. С уменьшением pH перенапряжение водорода в кислых растворах уменьшается, в щелочных – увеличивается. С уменьшением pH обратимый потенциал водорода становится положительнее;
- 3 большая зависимость скорости коррозионного процесса от природы и концентрации катодных примесей. Чем ниже перенапряжение водорода на катодных примесях и чем выше их концентрация, тем выше скорость коррозии;
- 4 скорость коррозии в начальный период возрастает. Это обусловлено тем, что в процессе коррозии возникают новые катодные зоны. Чем больше общая площадь катодов, тем меньше перенапряжение водорода и, следовательно, тем легче (с большей скоростью) протекает коррозионный процесс.

## **7 Коррозия металлов с кислородной деполяризацией**

Процессы коррозии металлов, в которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом по реакции (V), называют процессами коррозии с кислородной деполяризацией.

Катодная реакция кислородной деполяризации (V)  $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$  характерна для коррозии металлов в нейтральных и щелочных средах, а в кислых средах она протекает по уравнению



Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является наиболее распространенным коррозионным процессом, в том числе при разрушении металлов в естественных (например, атмосферных) условиях.

Процесс кислородной деполяризации схематически представлен на рис. 12 и включает следующие основные стадии:

- 1 Растворение кислорода воздуха в растворе электролита.
- 2 Транспорт растворенного кислорода в растворе электролита (за счет диффузии или перемешивания) к слою Прандтля толщиной  $\Pi$ .
- 3 Перенос кислорода в части слоя Прандтля ( $\Pi-\delta$ ) в результате движения электролита.
- 4 Перенос кислорода в диффузионном слое толщиной  $\delta$  за счет молекулярной диффузии. На этой стадии перенос кислорода может осуществляться через слой вторичных продуктов коррозии.
- 5 Ионизация кислорода в общем случае по реакции (V) или (53).
- 6 Отвод ионов гидроксила от катодных участков корродирующего металла (за счет диффузии или конвекции).

В реальных условиях коррозии металлов с кислородной деполяризацией чаще всего лимитирующими стадиями бывают:

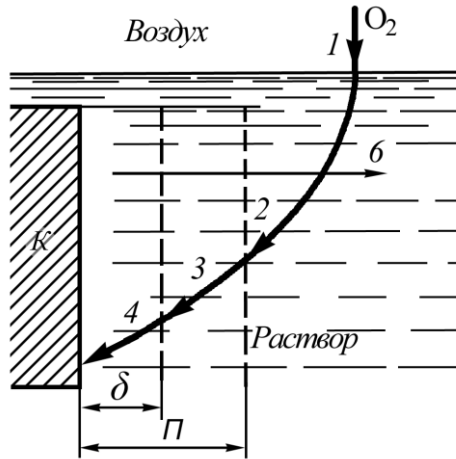


Рисунок 12 – Схема, поясняющая стадии процесса кислородной деполяризации.  $\Pi$  – слой Прандтля,  $\delta$  – диффузионный слой

а) реакция ионизации кислорода на катоде. Возникающую при этом поляризацию называют перенапряжением ионизации кислорода ( $\eta_{O_2}$ ). В этом случае говорят, что процесс протекает с кинетическим контролем. Это возможно, например, при интенсивном перемешивании раствора, при высоких концентрациях кислорода в растворе, а также при тонких слоях электролита на корродирующем металле (например, при атмосферной коррозии);

б) диффузия кислорода к катоду. Возникающую при этом поляризацию называют либо концентрационной поляризацией, либо перенапряжением диффузии. В этом случае говорят, что процесс идет с диффузионным контролем и протекает он в спокойных электролитах с низкой концентрацией кислорода.

Возможны случаи, когда соизмеримое торможение оказывают одновременно обе стадии – ионизация кислорода и диффузия кислорода. В этом случае процесс протекает со смешанным, т.е. с диффузионно-кинетическим контролем.

Сама реакция ионизации кислорода (V или 53) является сложной и состоит из последовательно протекающих элементарных реакций:

- а)  $O_2 + \bar{e} \Leftrightarrow O_2^-$  – образование молекулярного иона кислорода;
- б)  $O_2^- + H^+ \Leftrightarrow HO_2$  – образование радикала иона пергидроксила;
- в)  $HO_2 + \bar{e} \Leftrightarrow HO_2^-$  – образование иона пергидроксила;
- г)  $HO_2^- + H^+ \Leftrightarrow H_2O_2$  – образование пероксида водорода;
- д)  $H_2O_2 + \bar{e} \Leftrightarrow OH^- + OH$  – восстановление пероксида водорода до гидроксил-иона и гидроксил-радикала;
- е)  $OH + \bar{e} \Leftrightarrow OH^-$  – восстановление гидроксил – радикала до гидроксил-иона.

Стадийный механизм восстановления кислорода позволяет установить его кинетические закономерности в разных средах. В кислых и нейтральных средах замедленной в большинстве случаев является реакция а) – образование молекулярного иона кислорода (замедлено присоединение первого электрона). Для щелочных сред наиболее замедленной является реакция в) – образование иона пергидроксила, т.е. замедлено присоединение второго электрона.

Используя рассмотренные ранее закономерности электрохимической поляризации, в итоге получаем: а) для малых плотностей тока – линейную зависимость перенапряжения ионизации кислорода от плотности тока

$$\eta_{O_2} = k i_k, \quad (54)$$



а для достаточно больших плотностей тока – логарифмическую, т.е. мы приходим к уже известному уравнению Тафеля

$$\eta_{O_2} = a + b \lg i_k, \quad (55)$$

где **k** и **a** – постоянные, зависящие от материала и состояния поверхности катода, температуры и других факторов. Постоянная **a** численно равна  $\eta_{O_2}$  при  $i_k = 1$ ; **b** – постоянная, связанная с механизмом возникновения перенапряжения ионизации кислорода  $\eta_{O_2}$ .

Перенапряжения ионизации кислорода на разных металлах, измеренные Н.Д. Томашовым, приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Перенапряжение ионизации кислорода на разных металлах

Электрод	$\eta_{O_2}$ , В при $i$ , mA/cm <sup>2</sup>		Электрод	$\eta_{O_2}$ , В при $i$ , mA/cm <sup>2</sup>	
	0,5	1,0		0,5	1,0
Платина	0,65	0,70	Кобальт	1,15	1,25
Золото	0,77	0,85	Магнетит	1,11	1,26
Серебро	0,87	0,97	Кадмий	1,38	–
Медь	0,99	1,05	Свинец	1,39	1,44
Железо	1,00	1,07	Тантал	1,38	1,50
Никель	1,04	1,09	Ртуть	0,80	1,62
Графит	0,83	1,17	Цинк	1,67	1,75
Нержав. сталь	1,12	1,18	Магний	2,51	2,55
Хром	1,15	1,20	Оксиди- рованный		
Олово	1,17	1,21	Магний	2,84	2,94

Для ряда металлов (Fe, Cu, Au, Pt) при 25<sup>0</sup>C постоянная  $b = 0,10-0,13$  В. Постоянство величины **b** указывает на одинаковую природу электрохимического восстановления (ионизации) кислорода на этих металлах. Это заключается, прежде всего, в том, что причиной перенапряжения ионизации кислорода является

замедленность реакции ассимиляции одного электрона ( $n=1$ ). Для кислых и нейтральных сред такой реакцией является образование молекулярного иона кислорода (первая стадия), для щелочных – образование пергидроксил-иона. Поэтому предлогарифмический коэффициент в кислой и нейтральной среде будет  $v = (2RT/F) \cdot 2,303 \cong 0,12$  В, а в щелочной –  $v = (2RT/3F) \times 2,303 = 0,04$  В.

Если составить ряд металлов по возрастанию перенапряжения разряда ионов водорода, то он не будет совпадать с подобным рядом для перенапряжения ионизации кислорода. Этот факт указывает на то, что металлы неодинаково ведут себя по отношению к катодным процессам восстановления ионов водорода и ионизации кислорода. Кроме того, перенапряжение ионизации кислорода  $\eta_{O_2}$  выше, чем перенапряжение восстановления ионов водорода  $\eta_{H_2}$  на соответствующих металлах. Однако, что касается кинетики разряда, то здесь наблюдается наличие общих закономерностей для обеих катодных реакций.

Главной особенностью реакции кислородной деполяризации в сравнении с катодной реакцией водородной деполяризации является то, что ввиду малой растворимости кислорода в воде (примерно 0,008 г/л) при протекании этой реакции возникают диффузионные ограничения. Поэтому во многих реальных случаях скорость коррозии с кислородной деполяризацией ограничивается скоростью подачи молекул кислорода к поверхности корродирующего металла.

На рисунке 13 представлена схема изменения концентрации кислорода вблизи поверхности металла в перемешиваемом слое  $\delta$ , толщина которого в покоящемся растворе составляет  $10^{-3} - 10^{-2}$  см. Если в результате реакции концентрация кислорода снизилась до  $C_s$  (рис. 13,

кривая 1), то в единицу времени к поверхности металла будет диффундировать количество молей

$$M = K_D \frac{C_o - C_s}{\delta}.$$

Следовательно, плотность катодного тока, обеспечиваемого диффузией:

$$i = MnF = nFK_D \frac{C_o - C_s}{\delta}.$$

Или с участием четырех электронов в реакции (V):

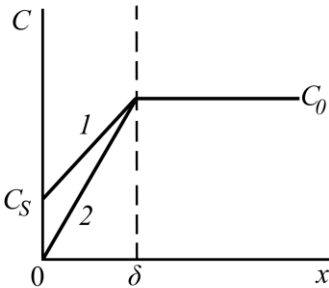


Рисунок 13 – Изменение концентрации кислорода вблизи поверхности металла

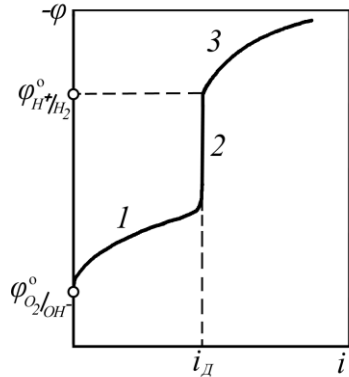


Рисунок 14 – Полная кривая катодной деполяризации

$$i = 4FK_D \frac{C_o - C_s}{\delta}. \quad (56)$$

При этом коэффициент диффузии кислорода  $K_D$  в воде при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  равен  $1,87 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

При возрастании коррозионного тока концентрация кислорода вблизи поверхности металла стремится к нулю (рис. 13, кривая 2). В этом случае достигается предельный диффузионный ток:

$$i_D = 4FK_D. \quad (57)$$

Разделив уравнение (56) на уравнение (57) и проведя соответствующие преобразования, получаем

$$C_s = C_o \left( 1 - \frac{i}{i_D} \right).$$

При этом концентрационная поляризация (перенапряжение диффузии)  $\Delta\phi = \phi_{C_s} - \phi_{C_o}$ , где  $\phi_{C_s}$  и  $\phi_{C_o}$  – потенциалы металла, погруженного в растворы соответственно с концентрацией  $C_s$  и  $C_o$ . Эти потенциалы можно рассчитать с помощью уравнения Нернста (24). Поэтому выражение для  $\Delta\phi$  имеет вид

$$\Delta\phi = \frac{RT}{4F} \ln C_o + \frac{RT}{4F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_D} \right) - \frac{RT}{4F} \ln C_o$$

или окончательно

$$\Delta\phi = \frac{RT}{4F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_D} \right). \quad (58)$$

Наряду с кислородной деполяризацией катода возможно параллельное протекание процесса с выделением водорода (или каким-либо другим деполяризатором). Подобные сложные процессы деполяризации часто встречаются на практике. При достаточно отрицательном потенциале (по крайней мере ниже нуля) в кислых средах при свободном доступе кислорода металл может корродировать со смешанной

кислородно–водородной деполяризацией. Смешанная кислородно–водородная деполяризация имеет место при коррозии, например, магния в нейтральных растворах или некоторых металлов в азрированных растворах слабых органических кислот.

Эти два деполяризационных процесса протекают параллельными, в значительной степени независимыми друг от друга стадиями, связанными только общим потенциалом, устанавливающимся на корродирующем металле.

На рисунке 14 представлена в координатах  $\varphi-i$  полная кривая катодной деполяризации, на которой можно выделить три участка. Участок 1 отражает процесс, скорость которого определяется скоростью ионизации кислорода. С ростом скорости этой реакции  $C_S \rightarrow 0$ , поэтому при  $C_S = 0$  достигается предельный ток диффузии и в соответствии с уравнением (58) потенциал резко смещается в отрицательную сторону (участок 2 на кривой). Величина предельного тока диффузии в покоящемся растворе составляет 20–25 мкА/см<sup>2</sup>.

В соответствии с уравнением (58) при достижении предельных условий диффузии  $\Delta\varphi \rightarrow \infty$ . Однако этого не происходит, потому что после того как потенциал становится равным потенциалу разряда ионов водорода, начинает протекать процесс водородной деполяризации (участок 3). Здесь скорость коррозии уже должна определяться скоростью восстановления не только молекул кислорода, но и ионов водорода (реакция IV).

Положение участка 2 (величины  $i_d$ ) зависит от перемешивания и температуры. При перемешивании уменьшается толщина диффузионного слоя  $\delta$  (уравнение (57)) и величина предельного тока  $i_d$  увеличивается. При температуре, близкой к температуре кипения, кислород полностью удаляется из раствора. Увеличение

концентрации солей в растворе также понижает растворимость кислорода.

При наличии в металле катодных (более положительных) включений скорость кислородной деполяризации зависит от их размеров. Учет возможных путей диффузии кислорода к катодам различного размера приводит, по данным Н.Д. Томашова, к следующей зависимости:

$$i = \alpha\sqrt{S_K} + \beta\frac{S_K}{\delta}, \quad (59)$$

где  $i$  – скорость кислородной деполяризации;  
 $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты пропорциональности;  
 $S_K$  – площадь катода;  
 $\delta$  – толщина диффузионного слоя.

Если  $S_K \gg \delta$ , то второй член уравнения (59) велик по сравнению с первым. Это наблюдается при размерах катодов, превышающих 1–2 см. В этом случае

$$i = \beta\frac{S_K}{\delta} = K'S_K,$$

т.е. скорость пропорциональна площади включений.

Если  $S_K \leq \delta$ , то можно пренебречь вторым членом уравнения (59). Поэтому при наличии катодов размером менее 0,01 см скорость процесса пропорциональна линейному размеру катодов:

$$i = \alpha\sqrt{S_K} = K_2r,$$

где  $r$  – линейный размер.

В области весьма отрицательных потенциалов, т.е. при достижении области потенциалов, характеризующих водородную деполяризацию (см. рис. 14, участок 3), выделяющийся водород оказывает влияние на скорость процесса кислородной деполяризации. В частности,

выделяющиеся пузырьки водорода вызывают перемешивание, что приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя. Скорость кислородной деполяризации при этом возрастает примерно в полтора раза. Дальнейшее усиление выделения водорода при большем сдвиге потенциала не приводит к усилению кислородной деполяризации. Это объясняется тем, что наличие пузырьков водорода в коррозионной среде вызывает трудность диффузии кислорода. Кроме того, выделяющиеся пузырьки водорода уносят с собой часть кислорода, растворенного в диффузионном слое электролита.

## 8 Коррозионные диаграммы

Анализ коррозионных систем принято проводить с помощью соответствующих диаграмм, на которых графически отражена кинетика анодной и катодной реакций.

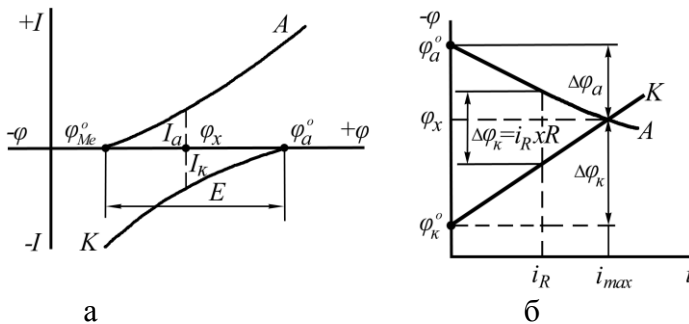


Рисунок 15 – Два вида коррозионных диаграмм

Используют несколько способов построения коррозионных диаграмм. На рис. 15 а представлена наиболее строгая система координат, где положительные

значения потенциала и тока отложены соответственно вправо и вверх, а отрицательные значения – соответственно влево и вниз. Кривая А отражает кинетику ионизации металла (анодная кривая), кривая К – кинетику восстановления деполяризатора (катодная кривая). Ток коррозии  $I_{кор}$  отвечает потенциалу  $\varphi_x$  (компромиссный потенциал или потенциал коррозии), когда  $I_a = I_k$ , то есть соблюдается равенство анодного и катодного токов.

Наиболее удобную форму диаграмм предложил английский коррозионист Эванс. На этих диаграммах отрицательное значение потенциала откладывают вверх, а по оси абсцисс откладывают величины и анодного, и катодного токов, естественно, вне зависимости от того, что они имеют противоположное направление.

Рассмотрим диаграмму Эванса, приведенную на рис. 15 б. Здесь начальная разность потенциалов  $E = \varphi_k^0 - \varphi_a^0$  представляет собой разность между начальными (равновесными) потенциалами анодной и катодной реакций. В соответствии с кинетическими закономерностями катодной и анодной реакций при протекании через коррозионную систему тока наблюдаются анодная  $\Delta\varphi_a$  и катодная  $\Delta\varphi_k$  поляризации. При этом устанавливается общее значение потенциала  $\varphi_x$ . Точка пересечения анодной А и катодной К кривых отмечает на оси абсцисс величину максимальной плотности тока коррозии  $i_{max}$ . Из приведенной диаграммы видно, что плотность тока коррозии не может быть рассчитана по закону Ома, исходя из величины начальной разности потенциалов и сопротивления, включающего сопротивление металла и электролита, ибо при  $R \rightarrow 0$   $i \rightarrow \infty$ . Для расчета скорости коррозии необходимо учитывать кинетику катодной и анодной реакций, отражаемых соответствующими поляризационными



кривыми. Такой учет можно осуществить, если ввести понятие анодной и катодной поляризуемости:

$$P_a = \Delta\varphi_a/i \text{ и } P_k = \Delta\varphi_k/i. \quad (60)$$

Эти величины иначе называются поляризационными сопротивлениями, так как они отражают сопротивление, оказываемое протеканию анодного и катодного процессов. Поэтому уравнение для расчета скорости коррозии можно записать следующим образом:

$$i = \frac{\varphi_k^0 - \varphi_a^0}{R + P_a + P_k}. \quad (61)$$

Уравнение (61) позволяет с достаточной точностью рассчитать скорость коррозии по поляризационным кривым. Максимальный ток коррозии соответствует полному отсутствию омического сопротивления:

$$i = \frac{\varphi_k^0 - \varphi_a^0}{P_a + P_k}. \quad (62)$$

Если сопротивление  $R \neq 0$ , то, например, участки, на которых протекают анодный и катодный процессы, пространственно разделены, и также можно произвести графический расчет коррозионного процесса. В этом случае следует учитывать омическую составляющую торможения (см. рис. 15 б). При наличии сопротивления  $R$  наблюдается омическое торможение  $\Delta\varphi_R = i_R R$ . При этом не достигается максимальная плотность тока коррозии  $i_{\max}$ , а коррозия протекает со скоростью  $i_R$ .

Коррозионные диаграммы позволяют определить тормозящий (контролирующий) фактор процесса

коррозии. Если  $\Delta\phi_a \gg \Delta\phi_k$ , то коррозия протекает с анодным контролем, т.е. именно анодное торможение определяет скорость процесса. Это следует как из графического анализа (рис.16), так и из сопоставления уравнений (61) и (62).

Если  $\Delta\phi_k \gg \Delta\phi_a$ , то коррозия протекает с катодным контролем. Если  $\Delta\phi_k \approx \Delta\phi_a$ , то это случай смешанного катодно–анодного контроля. Как было отмечено, при ощутимой величине  $R$  появляется омическая составляющая  $\Delta\phi_R$  и в этом случае коррозия протекает с омическим контролем.

По данным Н.Д. Томашова, в практических условиях встречаются шесть основных случаев контроля электрохимических процессов коррозии металлов, для которых на рисунке 16 приведены коррозионные диаграммы. На этих диаграммах катодный процесс отражен полной катодной кривой, приведенной на рис. 14.

#### **Катодный контроль ( $\Delta\phi_k \gg \Delta\phi_a$ ) :**

- 1) тормозящий фактор – трудность реакции восстановления молекул кислорода (V); диаграмма (рис. 16 а) характерна для коррозии металлов в хорошо перемешиваемых нейтральных средах;
- 2) тормозящий фактор – диффузия кислорода; диаграмма (рис.16 б) характера для коррозии в перемешивающих нейтральных растворах. Так, корродируют железо, цинк и некоторые другие металлы;

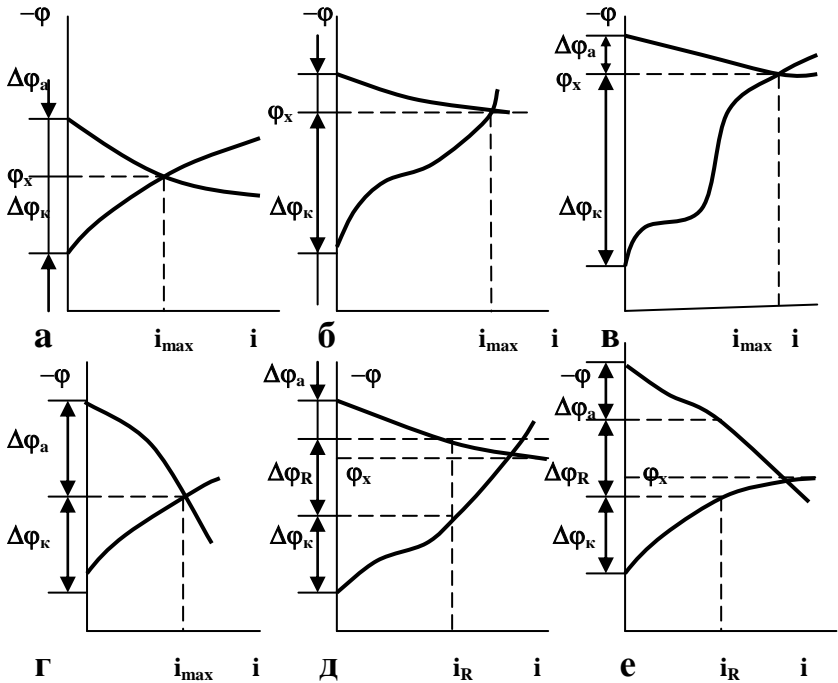


Рисунок 16 – Виды контроля коррозионного процесса по Н.Д. Томашову

- 3) тормозящий фактор – трудность реакции разряда ионов водорода (реакция IV); диаграмма (рис. 16 в) отражает процесс коррозии железа, цинка и некоторых других металлов в кислых растворах или металлов с очень отрицательным электродным потенциалом, например, магния в нейтральных растворах.

**Смешанный катодно–анодный контроль** ( $\Delta\varphi_k \approx \Delta\varphi_a$ ). Диаграмма (рис. 16 г) характерна для коррозии железа, нержавеющей сталей, алюминия и других металлов, находящихся в пассивном состоянии.

**Смешанный катодно–омический контроль** ( $\Delta\varphi_k \gg \Delta\varphi_a$ ,  $R \neq 0$ ). Диаграмма (рис. 16 д) характеризует процесс коррозии в условиях, когда существенно пространственно разделены участки поверхности металла, на которых протекают анодный и катодный процессы. Коррозия протекает в среде, отличающейся низкой электропроводностью. Примером такого процесса является коррозия подземного трубопровода, протекающая при неодинаковой подаче кислорода к разным участкам его поверхности.

**Смешанный катодно–анодно–омический контроль** ( $\Delta\varphi_k \approx \Delta\varphi_a$ ,  $R \neq 0$ ). Такой контроль (рис. 16 е) характерен для металлов, склонных к пассивации при большом омическом сопротивлении электролита. Например, так протекает атмосферная коррозия (влажная коррозия) конструкций из нержавеющей сталей. Электролитом в этом случае служит тонкая пленка влаги.

Определение контролирующего процесса электрохимической коррозии металла имеет большое значение при изучении коррозионного процесса, так как для уменьшения скорости коррозии наиболее эффективным является, как правило, воздействие на контролирующий процесс, то есть на замедленную стадию.

## 9 Пассивность металлов

Пассивность – это состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциалов. Металл, находящийся в пассивном

состоянии, практически не корродирует, несмотря на то, что его потенциал значительно (на сотни милливольт) смещен в положительную сторону от стационарного значения. Таким образом, наблюдается существенное отклонение зависимости скорости анодного процесса от сдвига потенциала (уравнение 13). Вместо увеличения скорости наблюдается торможение анодного процесса. Например, для хрома скорость растворения снижается на пять–шесть порядков (почти в миллион раз).

Пассивность обусловлена образованием защитных поверхностных соединений при взаимодействии металла с компонентами среды в процессе анодного растворения. Переход металла в пассивное состояние называется пассивацией, а образующийся на его поверхности слой – пассивирующим слоем. Пассивирующие слои тормозят, помимо окисления металлов, также протекание на их поверхности электродных окислительно–восстановительных реакций. По составу пассивирующих слоев различают оксидную пассивность металлов и солевую (возможны слои более сложного состава).

Пассивность металлов была открыта М.В. Ломоносовым (1743 г.) на примере устойчивости железа к растворению в концентрированной  $\text{HNO}_3$ ; более подробно эта система была исследована М. Фарадеем (1836 г.), который пришел к выводу об образовании на поверхности металла оксидной пленки. Впоследствии выяснилось, что пассивность характерна для переходных и ряда других металлов. Склонны к переходу в пассивное состояние хром, алюминий, титан, никель, железо и многие другие металлы.

Пассивное состояние, как правило, наступает при контакте металлов с сильными окислителями ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  и др.). Однако для некоторых металлов достаточно сильным окислителем

может быть и вода (например, для титана). Вещества или процессы, вызывающие в определенных условиях наступление пассивного состояния металлов, называются пассиваторами. Пассивность усугубляют понижение температуры раствора, а также анодная поляризация от внешнего источника постоянного тока или при работе металла в качестве анода в паре с другим металлом, являющимся катодом, которая в подходящих условиях при достижении определенного значения потенциала металла и соответствующей ему анодной плотности тока может вызвать наступление пассивного состояния металла.

Вещества или процессы, нарушающие пассивное состояние металлов или затрудняющие наступление пассивности, называют депассиваторами, или активаторами. Активаторами являются восстановители (например,  $H_2$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $Na_2SO_3$  и др.). Иницируется депассивация катодной поляризацией от внешнего источника тока или при работе пассивного металла в качестве катода в паре с другим металлом, являющимся анодом; некоторыми ионами (например,  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.), иногда называемыми ионами-активаторами, или активными ионами; повышением температуры; механическим нарушением поверхности запассивированного металла, например, царапаньем, если пассивный металл не находится в пассивирующей среде. На поверхности такого металла возникают гальванические пары царапанья (анод) – неповрежденная поверхность (катод), в результате работы которых катодный восстановительный процесс на пассивных участках оказывает активирующее действие.

Пассивное состояние металла может в большей или меньшей степени сохраняться и после изменения внешних пассивирующих условий. Например, железо, запассивированное в концентрированной  $HNO_3$ , сохраняет некоторое

время свою стойкость в более разбавленной не-пассивирующей, а также в воде и некоторых других средах после осторожного промывания в дистиллированной воде и сушки длительно сохраняет пассивное состояние в сухом воздухе.

Явление пассивности имеет исключительно важное практическое значение, поскольку оно определяет ряд путей существенного снижения коррозионных потерь. Поэтому пассивность металлов явилась предметом исследований Я.М. Колотыркина, Н.Д. Томашова, В.П. Батрокова, А.М. Сухотина и других коррозионистов.

Основной метод исследования пассивности – съемка потенциостатических анодных поляризационных кривых. При этом методе съемки кривых с помощью потенциостата на исследуемый металл подаются строго определенные значения потенциала и регистрируется скорость анодного процесса (анодная плотность тока).

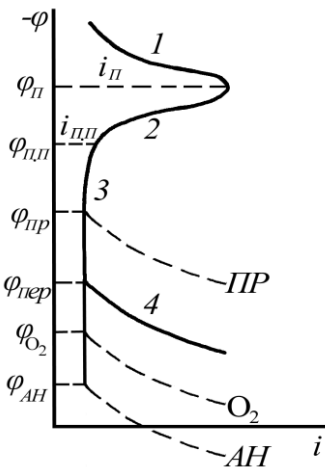
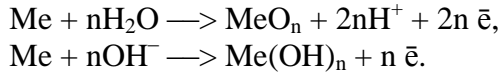


Рисунок 17 – Анодная поляризационная кривая

На рис. 17 приведена схема типичной анодной потенциостатической кривой. Эта кривая имеет четыре характерных участка:

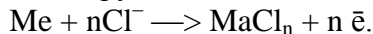
1 – Область активного растворения, где металл переходит в ионное состояние ( $\text{Me} \longrightarrow \text{Me}^{n+} + n \bar{e}$ ) в соответствии с закономерностями, описанными в п.5.

2 – Область формирования пассивного состояния, которое наступает после достижения потенциала пассивации  $\varphi_{\text{п}}$  и соответственно тока пассивации  $i_{\text{п}}$ . В этой области вопреки уравнению (36) скорость растворения снижается при сдвиге потенциала в положительную сторону. Это может быть вызвано образованием оксида или гидроксида в соответствии с уравнениями:



3 – Область пассивности, наступающая при достижении потенциала полной пассивации  $\varphi_{\text{п.п}}$ . Следует при этом отметить, что металл в пассивном состоянии не является абсолютно инертным. Хотя величина тока полной пассивации может быть ничтожно мала ( $\sim 10^{-10}$  А/см<sup>2</sup>), она никогда не достигает нулевого значения. Если металл находится в пассивном состоянии, то смещение потенциала в отрицательную сторону вызовет увеличение тока коррозии после того, как потенциал достигнет величины  $\varphi_{\text{п.п}}$ . Этот потенциал, при котором наступает активация металла, называют Фладе–потенциалом ( $\varphi_{\text{ф}}$ ). Петля гистерезиса на кривых прямого и обратного хода анодной кривой может привести к несовпадению потенциала полной пассивации с Фладе–потенциалом. Поэтому не следует отождествлять потенциалы  $\varphi_{\text{п.п}}$  и  $\varphi_{\text{ф}}$ .

Если в коррозионной среде присутствуют ионы – активаторы, например, ионы хлора, то наступает преждевременное нарушение пассивного состояния:





Это происходит при потенциале «пробоя» ( $\phi_{\text{пр}}$ ), то есть когда происходит как бы прорыв пассивной пленки в наиболее слабых местах. В этом случае в области потенциалов, характеризуемых кривой ПР, металл корродирует с образованием точечной (питтинговой) коррозии. Потенциал  $\phi_{\text{пр}}$  часто называют потенциалом питтингообразования. В 0,1 % растворе NaCl при 25<sup>0</sup>C потенциалы питтингообразования составляют, В: -0,45 для алюминия; +1,0 для хрома; +0,23 для железа; +12,0 для титана; +0,26 для стали 12Х18Н9.

4 – Область перепассивации, которая начинается при достижении потенциала перепассивации  $\phi_{\text{пер}}$ . В этой области скорость растворения вновь растет с увеличением положительного значения потенциала. При этом отличие от области активного растворения (участок 1) состоит в том, что металл (находящийся в пассивном состоянии) растворяется с образованием ионов высшей степени окисления. Так, железо в активной области переходит в раствор в виде  $\text{Fe}^{2+}$ , а в области перепассивации (участок 4) – в виде  $\text{Fe}^{3+}$ . Для хрома, находящегося в пассивном состоянии, в области перепассивации протекают электродные реакции: в кислых средах  $2 \text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12 \bar{e}$ , в щелочных средах  $\text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e}$ .

В тех случаях, когда для металла не характерно явление перепассивации, при потенциалах, превышающих равновесный потенциал кислородного электрода  $\phi_{\text{O}_2}$ , будет происходить выделение кислорода (кривая  $\text{O}_2$ ) по реакциям:

в кислых средах  $4 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 \bar{e}$ ,

в щелочных средах  $4\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4 \bar{e}$ .

Легче всего эти процессы протекают на металлах, оксиды которых обладают хорошей электронной проводимостью (Pt, Au, Ir, Fe, Ni, Cr).

Если же оксидные пленки, экранирующие поверхность металла, обладают низкой электронной проводимостью, то при достижении потенциала анодирования  $\varphi_{ан}$  происходит утолщение оксидной пленки. Происходящий при этом процесс называется анодным оксидированием (анодированием). Анодирование широко используют в промышленности для повышения коррозионной стойкости металлов.

Для практических целей желательно, чтобы область потенциалов, в которой металл находится в пассивном состоянии, была как можно шире, то есть чтобы потенциал полной пассивации  $\varphi_{пп}$  был как можно отрицательнее, а потенциал перепассивации  $\varphi_{пер}$  – как можно положительнее и величины плотностей токов пассивации ( $i_p$ ) и полной пассивации ( $i_{пп}$ ) должны быть минимальны.

Характеристики пассивации некоторых металлов в диаэрированных 0,5 – 1 М растворах  $H_2SO_4$  при 20–25<sup>0</sup>С приведены ниже (потенциалы  $\varphi_p$ ,  $\varphi_{пп}$ ,  $\varphi_{пер}$  – в В по отношению к нормальному водородному электроду, величины плотностей токов  $i_p$ ,  $i_{пп}$ ,  $i_{пер}$  – в  $A/m^2$ ).

Металл	$\varphi_p$	$i_p$	$\varphi_{пп}$	$i_{пп}$	$\varphi_{пер}$
Железо	~ 0,5	$2 \cdot 10^3$	~ 0,7	$7 \cdot 10^{-2}$	1,65
Никель	0,15	$1 \cdot 10^2$	0,4	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,1
Хром	-0,35	$1,7 \cdot 10^2$	-0,05	$5 \cdot 10^{-4}$	1,1
Молибден	–	–	<-0,3	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1
Титан	-0,25	0,6	0,0	$1 \cdot 10^{-2}$	–
Нержавею– щая сталь (18Cr–8Ni)	-0,05	1,0	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	1,1
Аморфный сплав $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$	0,0	1,0	0,3	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,05

Основные закономерности переходов металла в разные состояния были исследованы и описаны почти одновременно многими авторами. Явление перепассивации металлов впервые было качественно обосновано В.П. Батраковым (1953 г.) и Н.Д. Томашовым (1954 г.). Я.М. Колотыркин (1958 г.) впервые снял полную потенциостатическую кривую и экспериментально доказал, что все переходы металла из одного состояния в другое можно получить как его поляризацией, так и введением в раствор различных окислителей, обеспечивающих создание соответствующих потенциалов. Он сделал важный для теории пассивности вывод: переход металла в пассивное состояние и его перепассивация зависят от величины потенциала металла и не зависят от природы окислителя или от поляризации внешним током, то есть от причины его обуславливающей.

Из многочисленных теорий пассивности металлов наибольшее распространение получили две теории – пленочная и адсорбционная.

Согласно пленочной теории (Эванс, В.А. Кистяковский, Г.В. Акимов) пассивность наступает в результате образования на поверхности металла очень тонкого, часто не видимого защитного слоя, состоящего из соединений металла, содержащих кислород (это могут быть оксиды или гидроксиды). При этом происхождение кислорода может быть разное – растворенный газообразный кислород, кислород воды и кислород других компонентов.

Наличие тонких пассивирующих пленок было обнаружено экспериментально. Оптическими методами было установлено, например, что на поверхности железа, запассивированного в  $\text{HNO}_3$ , образуется пленка толщиной 2–3 нм, на углеродистой стали толщина пленки составляет 9–11 нм; на хромоникелевой – 0,9 – 1 нм. Толщина

защитной пленки на алюминии в зависимости от условий 5–100 нм. По данным А.М.Сухотина, фазовая пленка увеличивается в толщине с ростом потенциала во всей области пассивности. В частности пленка на хrome в растворе серной кислоты с ростом потенциала увеличивается в толщине от 0,5 до 4,5 нм.

Если пассивирующая пленка электропроводна, то на ней могут протекать катодные процессы, а также анодное выделение кислорода за счет окисления воды.

Процессы экранирования поверхности металлов защитными пленками и повышение коррозионной стойкости металла при этом можно объяснить тремя основными причинами:

- 1) пленка не содержит пор и полностью изолирует металл от действия коррозионной среды, то есть она защищает металл механически;
- 2) пленка содержит поры, в которых может происходить анодный процесс растворения металлов с образованием кислородсодержащих защитных слоев и они экранируют поры. В других местах, где идет растворение пленки или ее катодное восстановление, поры зарождаются;
- 3) если образование пленки происходит на особо активных анодных участках, то это, естественно, приведет к резкому снижению скорости анодного растворения металла. Электродный потенциал при этом смещается в положительную сторону.

Несмотря на экспериментальное доказательство факта существования пассивирующих оксидных слоев и логичность построения, пленочная теория в ряде случаев не может объяснить переход металла в пассивное состояние. Во многих случаях исследователи не обнаруживают фазовую пленку на поверхности металла.

Согласно адсорбционной теории (А.Н.Фрумкин, Я.М.Колотыркин, Б.Н. Кабанов) пассивность наступает в результате адсорбции на поверхности металла кислорода или других окислителей. Адсорбированные вещества насыщают валентности всех или наиболее активных поверхностных атомов и тем самым снижают его химическую активность. При этом установлено, что пассивность может наступать даже тогда, когда по расчетам количество адсорбированного кислорода таково, что поверхность металла не может быть полностью покрыта слоем толщиной в одну молекулу. Более того, часто достаточно, чтобы весьма малая доля поверхности была закрыта адсорбированными молекулами кислорода. Установлено, например, что покрытие всего лишь 6% поверхности платины адсорбированным кислородом снижает скорость растворения в 10 раз. Потенциал при этом смещается в положительную сторону на 0,12 В.

Особая задача адсорбционной теории пассивности – объяснение причины многократного снижения скорости растворения в условиях, когда степень заполнения поверхности адсорбированными частицами составляют всего лишь доли монослоя.

Поверхность металла гетерогенна, и это влияет не только на процессы адсорбции, но и на процессы растворения. Поверхность металла растворяется неравномерно, и в каждый момент времени основной вклад в суммарную скорость процесса вносит растворение относительно небольшого числа активных участков. Такими участками могут быть разного рода выступы, выходы дислокаций и другие места, где атомы металла отличаются наименьшей степенью насыщения свободных валентностей и соответственно наиболее легко взаимодействуют с компонентами раствора. Именно на таких активных участках и происходит адсорбция

кислорода. Адсорбированные молекулы кислорода блокируют эти наиболее активные места, что приводит к резкому снижению скорости растворения металла. Считают, что молекулы кислорода, вызывающие пассивацию металла, образуются из молекул воды или ионов гидроксила, первично адсорбирующихся на поверхности металла.

В рамках каждой из двух теорий делаются попытки объяснить все факты и эмпирические закономерности оксидной пассивности металлов. Так, некоторые сторонники адсорбционной концепции признают существование на пассивной поверхности фазового оксида, но основное защитное действие связывают с хемосорбцией кислорода на границе металл – оксид или оксид – раствор. В некоторых вариантах пленочной концепции энергетическая неоднородность поверхности учитывается при рассмотрении образования и роста зародышей новой фазы в процессах нарушения пассивности металлов. По-видимому, при оксидной пассивности металлов адсорбция и образование фазовых пленок должны рассматриваться в непрерывной связи друг с другом, причем в различных случаях тот или иной процесс может быть определяющим.

**Практическое значение пассивности металлов** велико. Она обеспечивает необходимую коррозионную стойкость конструкций и изделий, изготавливаемых из различных сталей, алюминия, титана и других нестойких металлов во многих природных и технологических сферах.

Перевести металл в пассивное состояние можно следующими способами:

1) *Легированием металла другим легко пассивирующимся металлом.* При таком легировании для достижения желаемого эффекта необходимо, чтобы

легирующий металл обладал не только повышенной пассивируемостью, но и высокой коррозионной стойкостью по сравнению с легируемым металлом или сплавом, образовывал твердые металлические растворы с основой металла в достаточно широкой области концентраций, не ухудшал технологических и физических свойств сплавов. Например, легирование углеродистой стали хромом, совместно хромом и никелем; никеля – хромом и т.д. Легирование железа хромом сопровождается заметным увеличением скорости анодного растворения при потенциалах активного растворения. Но такое легирование приводит к понижению тока пассивации (он снижается более чем в 100 раз) и смещением потенциала пассивации на 0,7 В в отрицательную область. В итоге это приводит к снижению тока в пассивном состоянии на три–четыре порядка.

2) *Легированием металла другим металлом*, повышающим скорость катодного процесса, например, железа – медью, легированных сталей – платиной, палладием, медью; титана – платиной; циркония – палладием и т.д. Это так называемый метод катодного легирования, который был открыт Н.Д. Томашовым. Он заключается в том, что в металл, склонный к пассивации, добавляют малые количества легирующих компонентов, имеющих значительно более положительный потенциал. Эти добавки (возьмем к примеру платину или палладий) отличаются тем, что катодные реакции на них протекают с низким перенапряжением. Таким образом, катодные включения способны обеспечить в условиях низкой катодной поляризации протекание через систему значительного коррозионного тока. Это приводит в сдвигу потенциала основного металла (анод) в область, где этот металл пассивен. Таким образом, металл как бы автоматически поддерживается в пассивном состоянии.

Любое случайное нарушение этого состояния вновь приводит в действие коррозионную систему металл – катод, в результате чего снова происходит сдвиг потенциала в пассивную область.

3) Такого же результата добиваются **введением в коррозионную среду дополнительного окислителя или повышением его концентрации**. Идею о возможности применения кислорода для защиты металлов от коррозии в 1960 г. выдвинул Я.М. Колотыркин с сотрудниками. К сожалению, этот способ был реализован в ФРГ в 1968 г. в Гамбургской энергосистеме. В бывшем СССР он был применен впервые на Канаковской ГРЭС в 1974 г. Водный режим при кислородной защите, основанный на введении в воду кислорода (или  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и сменивший метод подщелачивания воды, получил название нейтрального или водного режима с концентрированием кислорода или перекиси водорода, он получил широкое распространение в США, Западной Европе и Японии для защиты от коррозии энергетических установок.

4) **Применением электрохимической защиты**. Для защиты металлов и сплавов, склонных к пассивации, используют анодную защиту, то есть внешней анодной поляризацией можно затормозить процесс ионизации металла. Однако в этом случае опасна «перезащита» – возможность сдвига потенциала положительнее  $\varphi_{\text{пер}}$ , когда начинается процесс перепассивации.

5) **Применением ингибиторов коррозии**. В коррозионную среду вводят окислители (пассиваторы) в таких концентрациях, чтобы металл перешел в пассивное состояние за счет торможения анодного процесса или повышения эффективности катодного процесса (катионами повышенной валентности, ионами типа  $\text{MeO}_4^-$ , нитритами, нитратами).



б) *Применением катодных покрытий.* Катодные покрытия защищают металл механически, экранируя его от коррозионной среды. При наличии в катодных покрытиях дефектов, типа трещин, основной металл, являясь более анодным, может интенсивно корродировать в местах трещин. Однако, если металл, защищаемый катодным покрытием, склонен переходить в пассивное состояние в данной среде, то интенсивное анодное растворение металла в зонах трещин может повысить анодный ток до  $i_p$  и металл будет запассивирован. Например, осаждение пористых покрытий из меди или платины на поверхности хромистых или хромоникелевых сталей повышает их коррозионную стойкость в серной кислоте, если площадь покрытия не слишком мала. В сильно активирующей среде (растворы HCl) скорость коррозии этих же сталей повышается, так как при этом облегчается контролирующий процесс разряда ионов водорода.

## **10 Влияние различных факторов на скорость коррозии**

Скорость и характер процесса электрохимической коррозии металлов зависят от многих факторов. Все их можно разделить на две группы:

- а) внутренние;
- б) внешние.

### ***Внутренние факторы электрохимической коррозии металлов***

К внутренним факторам электрохимической коррозии относятся факторы, связанные с природой

металла, его составом, структурой, состоянием поверхности, напряжениями в металле и др.

***1 Термодинамическая устойчивость и положение  
металла в периодической системе элементов  
Д.И.Менделеева***

В зависимости от величины стандартного электродного потенциала все металлы Н.Д.Томашов делит на пять групп, разделенных между собой потенциалами водородного и кислородного электродов в нейтральной и кислой средах. Значения этих потенциалов (см. п.2):  
-0,415; 0,000; +0,815; +1,23 В.

1 Потенциал отрицательнее, чем -0,415. *Металлы повышенной термодинамической неустойчивости* (Na, Mg, Be, Al, Zn и др.). Они могут корродировать даже в нейтральных водных средах, не содержащих кислорода и окислителей.

2 Потенциал более -0,415, но менее 0,000. *Металлы термодинамически неустойчивы* (Cd, Mn, Ni, Sn, Pb и др.). Они устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода. В кислых средах корродируют и в отсутствие кислорода.

3 Потенциал более 0,000, но менее +0,815. *Металлы промежуточной термодинамической стабильности* (Bi, Re, Cu, Rh, Ag и др.). В отсутствие кислорода и окислителей они устойчивы в кислых и нейтральных средах.

4 Потенциал более +0,815, но менее +1,23. *Металлы высокой стабильности* (Pb, Ir, Pt). Они не корродируют в нейтральных средах и в присутствии кислорода.

5 Потенциал более +1,23. *Металлы полной стабильности* (например, Au). Они устойчивы в кислых

средах в присутствии кислорода. Могут корродировать в растворах комплексообразователей при наличии окислителей.

Положение металла в периодической системе элементов Д.И.Менделеева не является однозначной характеристикой его коррозионной стойкости. Тем не менее можно отметить некоторую закономерность расположения в таблице более и менее стойких металлов. Наименее устойчивые металлы располагаются в первой и второй главных подгруппах. Это щелочные и щелочноземельные металлы.

Металлы первой побочной подгруппы относятся к устойчивым (Cu, Ag, Au). Металлы второй побочной подгруппы менее активны (Zn, Cd), чем второй главной подгруппы. Наиболее легко пассивирующиеся металлы располагаются в четвертой (Ti, Zr) и шестой (Cr, Mo) побочных подгруппах, а также в восьмой группе (Fe, Ni, Pt).

## ***2 Состав и структура сплава, состояние поверхности металла***

Металлы относительно редко применяют в промышленности в чистом виде. Обычно конструкционные материалы – это сплавы. При этом, как правило, коррозионная стойкость сплавов снижается при переходе от гомогенных к гетерогенным. Один из неблагоприятных примеров гетерогенности – наличие на общем анодном фоне катодных включений. Для чугуна такими включениями являются карбид, графит, для дуралюмина – интерметаллид  $\text{CuAl}_2$ . В этих и в большинстве других случаев катодные включения ускоряют коррозию. Однако есть и обратные примеры (см.

выше). Катодное легирование легкопассивирующихся металлов вызывает торможение коррозии.

Анодные структурные включения (более отрицательные, чем основной металл) либо существенно не изменяют коррозионной стойкости (например,  $Mg_2Si$  в системе  $Al-Mg-Si$ ), либо приводят к развитию локальных видов коррозии. Например, обеднение хромом зоны вблизи границ зерен у сталей типа 12X18H9 приводит к межкристаллитной коррозии.

Н.Д.Томашов на основании электрохимической теории коррозии металлов классифицировал важнейшие пути создания коррозионностойких сплавов (табл. 6).

При гомогенной структуре сплава повышение коррозионной стойкости при увеличении концентрации более положительного (более благородного) компонента наступает скачкообразно. Это явление открыто Тамманом и известно как «правило  $n/8$ ». Это означает, что повышение коррозионной стойкости наступает при атомной доле  $n/8$ , где  $n$  – целое число.

Устойчивость твердых растворов при определенной доле легирующего компонента объясняется тем, что в этих условиях образуются так называемые сверхструктуры, при которых на поверхность выходят защитные плоскости кристаллической решетки, обогащенные или полностью занятые атомами более стойкого металла.

Как установлено, величина зерна сплава практически не влияет на коррозионную стойкость сплава. Существенно влияет на нее состояние поверхности металла. С увеличением шероховатости коррозионная стойкость снижается, так как облегчается смачивание металла и на его поверхности имеется больше активных мест. На более гладкой поверхности формируется более плотная и однородная пленка оксидов, защищающих металл в начальный период развития коррозии.

Таблица 6 – Классификация основных путей создания коррозионностойких сплавов  
(по Н.Д. Томашеву)

Характер воздействия на основную движущий или тормозящий фактор коррозии	Механизм повышения коррозионной стойкости	Примеры
1	2	3
<p>Уменьшение термодинамической нестабильности системы</p> <p>Увеличение катодного контроля (катодное торможение)</p>	<p>Повышение термодинамической стабильности сплава</p> <p>Уменьшение площади катодных участков сплава</p> <p>Введение в сплав</p>	<p>Легирование меди – золотом, никеля – медью, хромистой стали – никелем</p> <p>Увеличение устойчивости цинка, алюминия, магния, железа, некоторых других металлов и их сплавов в растворах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (для Mg, Al и их сплавов также в растворе NaCl) с уменьшением содержания в сплаве активных катодных примесей. Перевод катодных включений сплава в твердый раствор (например, при закалке углеродистых сталей или дуралюмина)</p> <p>Амальгамирование технического цинка</p>

Продолжение таблицы 6

1	2	3
<p>Увеличение анодного контроля (анодное торможение)</p>	<p>добавок, увеличивающих перенапряжение катодной реакции деполяризации (обычно перенапряжение водорода)</p> <p>Легирование, повышающее анодную пассивируемость сплава</p> <p>Введение в сплав активных катодов (в условиях возможного пассивирования)</p>	<p>Легирование технического цинка кадмием. Легирование технического магния или его сплавов марганцем. Легирование латуней мышьяком</p> <p>Легирование железа, никеля или сплавов Fe–Ni хромом. Легирование нержавеющей сталей титаном, ниобием, танталом</p> <p>Легирование нержавеющей сталей небольшими добавками Cu, Pd, Pt. Введение меди в низколегированные стали (повышение пассивации в атмосферных условиях). Легирование титана и его сплавов палладием, платиной или рутением. Легирование ниобия или его сплавов с танталом платиной. Легирование свинца и его сплавов палладием</p>

## *Внешние факторы электрохимической коррозии металлов*

К внешним факторам электрохимической коррозии относятся факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии: температура, давление, скорость движения среды, внешняя поляризация, излучение и др.

### *1 Кислотность*

Кислотность коррозионной среды оказывает двойное влияние на характер протекания коррозии. Во-первых, величина рН изменяет величину потенциала водородного и кислородного электродов. Поэтому кислотность оказывает существенное влияние на катодный процесс. На анодный процесс величина рН, как правило, не влияет. Во-вторых, величина рН оказывает на процесс коррозии косвенное влияние, заключающееся в изменении растворимости продуктов коррозии и возможности образования защитных кроющих пленок. Это косвенное влияние во многих случаях является решающим.

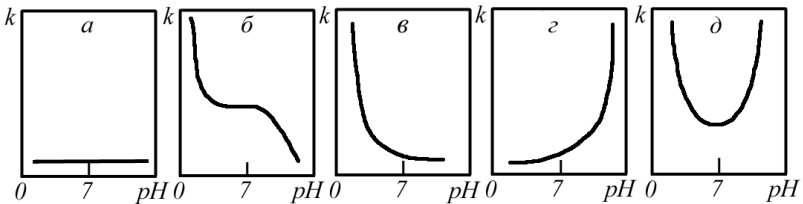


Рисунок 17 – Основные виды зависимости скорости коррозии  $K$  от рН среды

Исходя из типа зависимости коррозия–кислотность, все металлы принято делить на пять групп

(по А.Я.Шаталову). На рис. 17 *a–d* представлены эти характерные зависимости.

Группа *a* – металлы, устойчивые в кислой и щелочной среде, скорость коррозии которых практически не зависит от pH. К этой группе относятся золото, платина, серебро.

Группа *b* – металлы, нестойкие в кислой среде и недостаточно стойкие в нейтральной среде. В сильно щелочной среде (при  $\text{pH} \approx 14$ ) эти металлы являются стойкими. К числу указанных металлов относятся магний, марганец, железо. Стойкость данных металлов в этой области объясняется тем, что образующиеся на их поверхности гидроксиды, формирующие покровную пленку, не растворяются в щелочной среде. Железо, однако, является некоторым исключением из этого правила, ибо при  $\text{pH} > 14$  гидроксид железа растворяется с образованием иона феррата.

Группа *b* – металлы, неустойчивые в кислой среде и устойчивые в нейтральной и щелочной средах. К этим металлам относятся никель, кобальт, кадмий. Гидроксидные пленки металлов отличаются высокими защитными свойствами.

Группа *c* – металлы, коррозионностойкие в кислой среде и неустойчивые в щелочной среде. Металлы, относящиеся к этой группе, – тантал, молибден, вольфрам – имеют кислый характер гидроксидной пленки, которая легко растворяется при взаимодействии со щелочным раствором.

Группа *d* – металлы, стойкие только в нейтральной среде. К ним относятся алюминий, цинк, олово, свинец. Особенностью этих металлов является образование амфотерных гидроксидов, одинаково хорошо растворяющихся в кислой и щелочной средах.



Минимальная величина рН при 25<sup>0</sup>С, при которой коррозия не протекает, составляет для алюминия 6,5; для свинца 8,0; олова 8,5; цинка 11,5; железа 14.

Для тех областей рН, в которых наблюдается ускорение коррозии, А.Я.Шаталов предложил следующие уравнения для расчета скорости коррозии:

$$k = k^{\cdot} a_{H^+}^n \quad \text{и} \quad k = k^{\cdot\cdot} a_{OH^-}^m .$$

В этих уравнениях  $k^{\cdot}$  и  $k^{\cdot\cdot}$  – коэффициенты пропорциональности,  $a_{H^+}$  и  $a_{OH^-}$  – активности водородных и гидроксильных ионов. Показатель степени  $n$  в первом уравнении имеет величину: для магния и марганца 2, для цинка 1,1, для железа 0,42, для олова 0,13. Показатель степени  $m$  во втором уравнении составляет для алюминия 0,63.

Отступления от приведенных закономерностей связаны с тем, что величина рН не всегда однозначно влияет на скорость коррозии. Так, например, рН оказывает влияние на электропроводность среды. Кроме того, тип присутствующего в растворе аниона или катиона может оказывать существенное влияние на характер коррозионного процесса.

## ***2 Состав и концентрация коррозионной среды***

Скорость протекания коррозионного процесса существенно зависит от ионного состава и концентрации коррозионной среды.

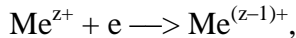
Характер протекания процесса коррозии в основном определяется анионным составом раствора. Однако в ряде случаев на ход процесса оказывают влияние и катионы. Ионы, присутствующие в коррозионной среде, принято делить на активаторы и ингибиторы (замедлители) коррозии.

*Анионы–активаторы* могут действовать двояко.

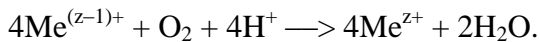
Во–первых, они могут нарушать пассивное состояние металла или препятствовать его возникновению. К таким ионам относятся ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Механизм их действия состоит в том, что они могут разрушать фазовую пленку оксида или, адсорбируясь на поверхности металла, вытеснять с нее адсорбированный кислород.

Во–вторых, они могут облегчать ионизацию металлов путем связывания ионов в комплексы. Это приводит к уменьшению активности ионов вблизи поверхности металла, что снижает анодную поляризацию. Например, скорость растворения меди в присутствии аммиака повышается, так как при этом образуется слабодиссоциирующий комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

*Катионы–активаторы* – это ионы металлов, имеющих переменную валентность, например, ионы двух– и трехвалентного железа, одно– и двухвалентной меди. Эти ионы, имея высшую степень валентности, участвуют в катодном процессе, принимая электроны



а имея низшую степень валентности, могут взаимодействовать с деполяризатором, например, с кислородом:



Так как растворимость ионов металла выше, чем кислорода, эти ионы могут существенно ускорять катодный процесс.

*Анионы–ингибиторы* (замедлители) оказывают различное действие на процесс коррозии.

Во-первых, анионы-окислители способны перевести металл в пассивное состояние. Они тормозят протекание анодного процесса. К этому классу ингибиторов относятся  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ . Они могут замедлять коррозию сталей, алюминиевых и магниевых сплавов.

Во-вторых, некоторые анионы способны при взаимодействии с ионами металлов, перешедшими в раствор, образовывать труднорастворимые соединения. Эти соединения образуют на поверхности металла пленки, затрудняющие процесс ионизации и проникновение к металлу деполяризатора (кислорода).

Торможение коррозии железа может быть достигнуто в присутствии ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Коррозия алюминиевых сплавов замедляется ионами  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , магниевых сплавов –  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AlO}_2^{3-}$ , свинца –  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

*Катионы-ингибиторы* образуют труднорастворимые гидроксиды с ионами гидроксидов, которые являются продуктами катодной реакции. Такими катионами являются ионы железа, магния, кальция, кобальта, олова, цинка, марганца и хрома. В частности, торможение коррозии железа может наблюдаться в присутствии ионов цинка, марганца и кальция.

В случае присутствия в коррозионной среде солей, ионы которых не обладают для данного металла явно выраженными активирующими или ингибирующими свойствами, на коррозионный процесс оказывает влияние концентрация этих солей. С ростом концентрации скорость коррозии вначале растет, а затем снижается. Такая кривая с максимумом обусловлена тем, что сначала возрастает электропроводность коррозионной среды благодаря ионам растворенной соли. Однако дальнейшее увеличение концентрации соли вызывает понижение растворимости

кислорода. Следовательно, замедление коррозии вызвано в этом случае понижением концентрации катодного депольризатора.

Поведение металлов в растворах кислот определяется способностью этих кислот к пассивации или активации металлов. На рис. 18 представлен характер влияния на коррозию железа соляной (1) и азотной (2) кислот. С увеличением концентрации соляной кислоты коррозия усиливается. Это естественно, поскольку ион хлора является активатором. Иная картина наблюдается при взаимодействии железа с азотной кислотой. Вначале коррозия также усиливается, однако после концентрации 35–40% наступает резкое торможение, вызванное переходом металла в пассивное состояние. В определенном интервале концентраций железо находится в пассивном состоянии, которое нарушается при концентрации, близкой к 100%. Аналогична зависимость

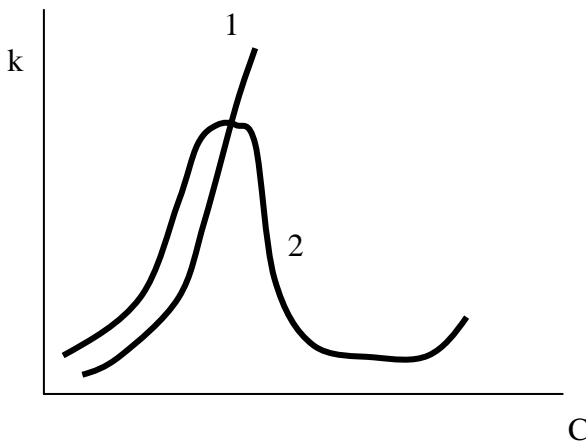


Рисунок 18 – Влияние на коррозию железа концентрации неокислительной (1) и окислительной (2) кислот

коррозии железа от концентрации серной кислоты. Пассивность в этом случае наступает при концентрации 50–55%.

### ***3 Температура, давление и перемешивание***

*Температура* оказывает существенное влияние на протекание коррозионного процесса. При ее повышении скорость коррозии, как правило, возрастает. Это вызвано следующими основными причинами: а) увеличением скорости диффузии деполяризатора к поверхности металла и продуктов коррозии от поверхности металла; б) снижением перенапряжения и увеличением скорости электрохимических реакций; в) увеличением скорости промежуточных химических реакций; г) ростом растворимости продуктов коррозии.

Повышение температуры может обусловить и снижение скорости коррозионного процесса. Это, в частности, наблюдается при коррозии металлов в нейтральных средах, когда деполяризатором катодного процесса является кислород. Дело в том, что растворимость кислорода, как и любого газа, снижается с повышением температуры. Так, при парциальном давлении кислорода 0,1 МПа повышение температуры от 20 до 50<sup>0</sup>С уменьшает растворимость кислорода примерно в два раза, а повышение температуры до 80<sup>0</sup>С – более чем в три раза. При температуре, близкой к 100<sup>0</sup>С, кислород практически нерастворим в воде. Таким образом, уменьшающееся количество кислорода приводит к снижению скорости коррозии в нейтральной среде с ростом температуры. Это обычно наблюдается выше температуры 70–80<sup>0</sup>С. Если металл эксплуатируется в закрытой системе, например, в резервуаре, трубопроводе, то повышение температуры не приводит к снижению

скорости коррозии. В этом случае кислород не может свободно удаляться из воды.

Температура оказывает влияние на состав и строение пассивирующих пленок и пленок, состоящих из продуктов коррозии. Например, на цинке в интервале 50–90<sup>0</sup>С в воде образуется зернистая, слабо связанная с металлом пленка. В этом диапазоне скорость коррозии цинка резко возрастает.

В ряде случаев на скорость коррозии оказывает влияние *давление*. Обычно с ростом давления она увеличивается. Это, например, наблюдается для процессов коррозии с кислородной деполяризацией, так как повышение давления приводит к увеличению растворимости кислорода. Ускорение коррозии происходит и в результате роста механических напряжений в металле. В случае коррозии с водородной деполяризацией возможно облегчение наводороживания металла.

Сложный характер влияния на коррозию оказывает *перемешивание* коррозионной среды. Как правило, с увеличением скорости перемешивания (протока) скорость коррозии возрастает (медь, железо в воде, насыщенной кислородом). Это происходит потому, что в условиях перемешивания практически отсутствуют диффузионные ограничения. Кислород беспрепятственно поступает к корродирующей поверхности металла. Беспрепятственно осуществляется и отвод продуктов коррозии.

Возможно, однако, что возрастающая вначале скорость коррозии будет затем снижаться с дальнейшим увеличением скорости протока. Такое наличие максимума скорости коррозии при определенной скорости протока наблюдается для склонных к пассивации металлов, когда коррозионная среда содержит окислитель. Выше указанной скорости протока в связи с облегчением

подвода пассиватора к металлу скорость коррозии снижается. Однако и в этом случае при достижении очень больших скоростей протока коррозия может вновь усилиться в связи с тем, что появится возможность кавитационного разрушения поверхностного слоя металла.

В некоторых случаях скорость перемешивания не оказывает влияния на скорость коррозии. Такое явление наблюдается для железа в соляной кислоте и стали 18–8 в серной кислоте.

#### *4 Контакт с другими металлами*

Контактной коррозией называется электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите. При этом коррозия металла с более отрицательным потенциалом обычно усиливается, а коррозия металла с более положительным потенциалом замедляется или полностью прекращается. Следовательно, для основного металла (или конструкции) при его активном растворении катодные контакты могут быть опасными, а анодные, напротив, благоприятными (защитными).

Если в контакте находится более двух металлов, то обычно говорят о многоэлектродной системе, которая рассматривается самостоятельно, так как имеет специфические особенности.

Что же касается контакта двух металлов, то эффективность ускоряющего влияния катодного контакта на коррозию основного металла в обычных условиях активного растворения зависит:

- от природы металлов [электродного потенциала (стационарного) в данной среде и поляризуемости электродных процессов];

- от площади контактирующего металла – с повышением площади катодного металла растворимость основного (анодного) металла возрастает.

Борьба с контактной коррозией металлов обычно осуществляется по следующим направлениям :

- конструирование металлических сооружений без опасных катодных контактов или доведения их до минимума;
- электрическая изоляция мест контакта разнородных металлов (прокладки, мастики, лаки и др.);
- покрытие катодного металла другим металлом, не опасным с позиций контактной коррозии (цинкование, кадмирование и др.);
- покрытие катодного металла лаками, красками;
- применение защитного (анодного) контакта.

Это осуществляется присоединением к конструкции анодного протектора металла, электродный потенциал и поверхность которого обеспечивают катодную поляризацию всех металлов конструкции, то есть они должны выполнять роль катодов.

Контакт с катодным металлом в условиях анодного пассивирования основного металла может резко понизить скорость коррозии основного металла. Контактующий металл является катодным протектором.

Контакт с анодным металлом (протектором) в этих условиях практически не осуществим из-за перехода основного металла в пассивное состояние. Если же основной металл уже был в пассивном состоянии, то анодный контакт может его депассивировать, что естественно, резко повысит скорость коррозии основного металла.

Контактная коррозия часто наблюдается в морской воде, имеющей хорошую электропроводность. Она может протекать и в атмосферных условиях – максимальная в



месте непосредственного контакта разнородных металлов. Этот вид коррозии возникает также, когда металл имеет на поверхности пористое металлическое покрытие, отличающееся по своему потенциалу от потенциала основного металла.

В зависимости от природы коррозионной среды металлы принято подразделять на группы, в пределах которых возможны контакты металлов друг с другом, поскольку они имеют близкие значения стационарных потенциалов. На основании опыта эксплуатации металлов и сплавов в естественных условиях и лабораторных испытаний в коррозионных средах (морская вода, хлорид натрия) металлы подразделяются на следующие группы: I – магний, цинк; II – кадмий, алюминий и его сплавы; III – железо, свинец, олово; IV – никель, нержавеющие стали, медь, латуни, бронзы, медно–никелевые сплавы; V – серебро; VI – – золото, платина.

### ***5 Внешний электрический ток***

Внешний постоянный электрический ток может ускорять или замедлять коррозию. В случае внешней анодной поляризации неактивирующего металла происходит увеличение скорости коррозии, т.е. возникает разностный эффект. (Разностным эффектом называют увеличение скорости саморастворения металла при внешней поляризации). Внешняя катодная поляризация корродирующего металла уменьшает скорость коррозии, т.е. возникает защитный эффект (защитным эффектом называют уменьшение скорости саморастворения металла при внешней поляризации).

Катодную поляризацию широко используют на практике для защиты промышленных сооружений от коррозии. Эффект защиты возрастает вплоть до полного

прекращения растворения металла с ростом плотности тока. Полная защита происходит при условии, если потенциал металла достиг значения обратимого потенциала в данных условиях.

Анодная поляризация пассивирующего металла может привести металл в пассивное состояние при достижении потенциала пассивации  $\varphi_{\text{п}}$  и тока пассивации  $i_{\text{п}}$ . Этот эффект также используется на практике. Он получил название электрохимической анодной защиты.

Необходимо отметить, что контакт с металлом, имеющим более положительный потенциал, аналогичен по результатам анодной поляризации, вызываемой внешним током. Контакт с металлом, имеющим более отрицательный потенциал, аналогичен по результатам катодной поляризации, вызываемой внешним током.

Однако не только постоянный ток оказывает влияние на процесс коррозии. Ю.Н. Михайловский установил, что поляризация внешним переменным током усиливает коррозию. Это происходит потому, что во время анодного полупериода скорость анодного процесса (ионизации металла) возрастает, в то время как при катодном периоде обратный процесс (разряд ионов металла) не происходит, что особенно ощутимо для металлов с сильно отрицательной величиной потенциала (алюминий, магний).

Существенно усиливают коррозию так называемые «блуждающие» токи, источниками появления которых в почве являются, например, рельсы электрических железных дорог и трамваев. На поверхностях металлоконструкций (трубопроводов), проложенных вблизи от этих рельсов, наводится электрическое поле. Это вызывает местную коррозию металлоконструкций на тех участках, где возникает анодная поляризация.

## ***6 Радиационная коррозия***

Радиоактивное излучение (нейтроны, протоны, дейтроны,  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы,  $\gamma$ -излучение) оказывает существенное влияние на протекании коррозионных процессов, что, в частности, ощутимо в атомной промышленности и энергетике. Обстоятельные исследования в области радиационной коррозии выполнены А.В.Бялобжеским. Он установил основные закономерности коррозии, протекающей при облучении металлов.

В большинстве случаев радиация усиливает коррозию в 1,5–3 раза. В некоторых случаях, например для нержавеющей хромоникелевых сталей, может наблюдаться эффект некоторого повышения коррозионной стойкости.

Имеются примеры резкого возрастания скорости коррозии под действием радиации. Так, в десятки раз усиливается коррозия стали и меди в галоидорганических соединениях, в частности во влажном четыреххлористом углероде. В 10–100 раз может возрасть скорость атмосферной коррозии железа, меди, цинка, никеля, свинца. Катастрофическая коррозия, сопровождающаяся растрескиванием, развивается в урановых сплавах.

## ***7 Биологическая коррозия***

Коррозия, протекающая в условиях интенсифицирующего воздействия микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности, называется биологической или биохимической. Такая коррозия вызывается в основном бактериями, находящимися в почве, водоемах, грунтовых водах. Биологическая коррозия носит сезонный характер и наиболее интенсивна в весенний влажный период, когда

создаются наилучшие условия для развития и существования бактерий.

На процесс коррозии оказывают влияние аэробные бактерии, жизнедеятельность которых протекает только при условии наличия кислорода, и анаэробные бактерии, развивающиеся при отсутствии кислорода.

*Аэробные бактерии*, способствующие коррозии, могут быть окисляющими серу и осаждающими железо (железобактерии). Первые лучше всего развиваются в кислой среде ( $\text{pH} = 0\text{--}6$ ). Сущность их действия состоит в том, что они могут окислять серу до серной кислоты, местная концентрация которой может достигать до 10%.

Железобактерии хорошо развиваются в интервале  $\text{pH} = 4\text{--}10$ . Они поглощают железо в ионном состоянии и выделяют его в виде нерастворимых соединений. Неравномерное отложение этих соединений на различных участках поверхности металлов приводит к тому, что значения их потенциалов становятся неодинаковыми. Возникающая электрохимическая гетерогенность поверхности усиливает коррозию. Продукты коррозии при этом бывают желто-красного, кровавого или коричнево-красного цвета.

*Анаэробные бактерии* в основном бывают сульфатновосстанавливающими. Наиболее благоприятно они развиваются при  $\text{pH} = 5\text{--}9$  (оптимально  $6,0\text{--}7,5$ ). В результате жизнедеятельности бактерии восстанавливают ионы сульфатов в ионы сульфидов:  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ . Эти бактерии активно поглощают водород, выделяющийся при катодном процессе. Присутствие в коррозионной среде сульфидов и сероводорода заметно ускоряет коррозию. Способствует развитию коррозии присутствие в коррозионной среде ионов двухвалентного железа. Если этих ионов достаточно для связывания всего выделяющегося сероводорода, то на поверхности металла

образуется рыхлый налет сульфида железа, способствующий облегчению протекания реакции катодной деполяризации. Коррозия имеет питтинговый характер, продукты коррозии – черного цвета.

### ***8 Механические напряжения и гидродинамические нагрузки***

В условиях воздействия агрессивной среды коррозию увеличивают (стимулируют) постоянные растягивающие напряжения как внешние, так и внутренние, остаточные после термической или механической обработки металлов и знакопеременные нагрузки. Первые вызывают коррозионное растрескивание металлов, вторые – явление коррозионной усталости.

*Коррозионное растрескивание* – это один из наиболее опасных видов коррозии разрушения (растрескивание – при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих внешних и внутренних напряжений). Общая скорость коррозии прямопропорциональна приложенным растягивающим напряжениям. Коррозионно–механические трещины начинаются с поверхности металла как следствие локального анодного процесса и концентрации растягивающих напряжений на этих участках. Дальнейшее их развитие зависит от приложенной нагрузки.

*Коррозионная усталость* (одновременное действие агрессивной среды и переменных нагрузок – растяжение – сжатие). В обычных условиях, ниже определенных значений переменного напряжения (числа циклов N), так называемого предела усталости, металл не разрушается. При одновременном действии среды этот предел снижается, т.е. разрушение наступает при меньшей нагрузке. Характер разрушения при этом обычно

транскристаллитный, но не исключаются и межкристаллитные разрушения.

*Коррозионная эрозия.* В процессе химической или электрохимической коррозии на поверхности металла образуются оксидные, гидроксидные или солевые пленки. Удаление этих пленок может происходить, например, при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях коррозионной среды (одновременное действие коррозионной среды и сил трения). Такой вид коррозии называется фреттинг–коррозией. Она возникает в узлах с малоподвижными соединениями, например, в различных болтовых стыках, заклепочных соединениях, на участках прессовой посадки валов, в шлицевых соединениях и др.

Защиту от фреттинг – коррозии осуществляют рациональным выбором контактирующих металлов и сплавов, нанесением металлических и неметаллических покрытий, применением жидких и твердых смазок.

*Коррозионная кавитация* (ударное воздействие коррозионной среды). Здесь уже одновременно действуют гидродинамические нагрузки и коррозионная среда. Характерна для гребных винтов, работающих в морской воде, гидравлических турбин, насосов и трубопроводов (в изгибах) при транспортировании агрессивных жидкостей. Поверхность металла, контактирующая с жидкостью, подвергается гидравлическим ударам. При этом возникают пульсирующие напряжения и разрушению подвергаются не только пленки, но и металл в микрообъемах. На разрушение деталей при кавитационном воздействии жидких коррозионных сред большое влияние оказывают состав и структура сплава, скорость потока и др.

## ***9 Влияние конструктивных особенностей оборудования на коррозию***

Правильный выбор конструкции отдельных элементов аппаратов, машин имеет большое значение с точки зрения возможности возникновения или усиления коррозии. Неудачные конструкции обуславливают появление внутренних напряжений, тепловой неоднородности (местные перегревы), контакт разнородных металлов, наличие зазоров, щелей, неплотностей, застойных зон и др. Все этих факторы способствуют возникновению очагов коррозии или их развитию. Следовательно, еще на стадии проектирования необходимы такие решения, которые исключали бы действие перечисленных факторов, приводящих к коррозионному разрушению конструкции. До настоящего времени нет единых нормативов или установленных требований к проектируемой аппаратуре, которые бы обязывали принимать то или иное конструктивное решение в зависимости от коррозионных условий эксплуатации оборудования. Имеется только указание (РТМ 42–62), предусматривающее увеличение расчетной толщины стенок сосудов и аппаратов (~ на 1 мм) для компенсации коррозии под влиянием агрессивной рабочей среды. При конструктивном оформлении оборудования необходимо учитывать следующее:

1 В местах соединений деталей должна быть исключена возможность возникновения узких зазоров и щелей, стимулирующих развитие щелевой и язвенной коррозии.

В зазорах и щелях меняется кинетика процессов электрохимической коррозии из-за неравномерности доступа и контакта электролита с металлом конструкции, замедленности отвода продуктов коррозии и доступа  $O_2$ . Если скорость электрохимической коррозии

контролируется анодным процессом, то в зазоре его интенсивность всегда больше. Если она контролируется катодным процессом (деполяризация  $O_2$ ), то скорость коррозии в щелях будет меньше. Кроме того, в труднодоступных местах может изменяться характер среды, ее pH.

2 Для сварных соединений необходимо, чтобы химический состав электродов соответствовал составу свариваемого металла (чтобы не было неоднородностей). Кроме того, стыковая сварка листов предпочтительнее, чем соединение их внахлестку или прерывистым точечным швом. Последние способствуют концентрации термических напряжений, возникающих при сварке, и могут образовывать неплотности, т.е. щели и зазоры. Если нельзя избежать соединений внахлестку, то необходимо выполнить сплошной шов, исключающий попадание электролита в зазор.

3 Штуцеры и сливные патрубки изготавливать из одного материала и располагать их так, чтобы избежать застойных зон, способствующих коррозии.

4 Стремиться к тому, чтобы отношение периметра сечения к его площади, характеризующее поверхность, находящуюся в контакте с агрессивной средой, было минимальным.

5 Обтекаемость конструкции, от которой зависит скорость испарения электролита, например, влаги. Чем медленнее испарение, тем дольше контакт металла со средой и длительнее процесс коррозии. Минимальное испарение характерно для квадратных сечений, максимальное – для круглого, принятого за эталонный элемент.

6 Равномерность обогрева и конденсации паров. Наличие местных перегревов, паровых подушек, неравномерность



контакта с конденсатом – причины сильных коррозионных разрушений.

7 Исключать контакт разнородных металлов. В случае применения разнородных металлов контактируемые поверхности деталей должны быть изолированы прокладкой, не проводящей электрический ток.

### Список литературы

1. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallurgy, 1976.
2. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Metallurgy, 1981.
3. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. – М.: Машиностроение, 1967.
4. Исаев Н.И. Теория коррозионных процессов. – М.: Metallurgy, 1997.
5. Кеше Г. Коррозия металлов. – М.: Metallurgy, 1984.
6. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. – М.: Мир, 1982.