

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

ЛЕКЦИЯ №5

**Потенциал и ток коррозии. Поляризация в электрохимических процессах. Скорость коррозии в соответствии с законом Фарадея. Экспериментальное определение скорости коррозии. Основные случаи возникновения коррозионных гальванических пар.**

# ПОТЕНЦИАЛ И ТОК КОРРОЗИИ

$$I = (\phi_{\text{ок}} - \phi_{\text{оа}}) / R$$

$I$  - ток гальванического элемента

$\phi_{\text{ок}}, \phi_{\text{оа}}$  - электрохимические потенциалы соответственно катода и анода, определенные при условии холостого хода гальванического элемента (при  $I = 0$ )

$R$  - сопротивление цепи анод-среда-катод

$$I = Ae^{\eta / B}$$

$\eta$  - смещение потенциала относительно своего равновесного состояния и обычно называемое **перенапряжением** процесса

$A, B$  - некоторые константы, зависящие от параметров окружающей среды и свойств металла

$$R_{\text{пол}} = \eta / I$$

$R_{\text{пол}}$  - **сопротивление двойного электрического слоя** металл-электролит

**Э.Д.С. элемента тратится на преодоление омического сопротивления коррозионной среды в цепи между анодом и катодом и двух поляризационных сопротивлений**

$$\phi_{ок} - \phi_{оа} = \eta_{к} + \eta_{а} + \Delta U_{с}$$

$$I = (\eta_{к} + \eta_{а} + \Delta U_{с}) / (P_{к} / S_{к} + P_{а} / S_{а} + R_{с})$$

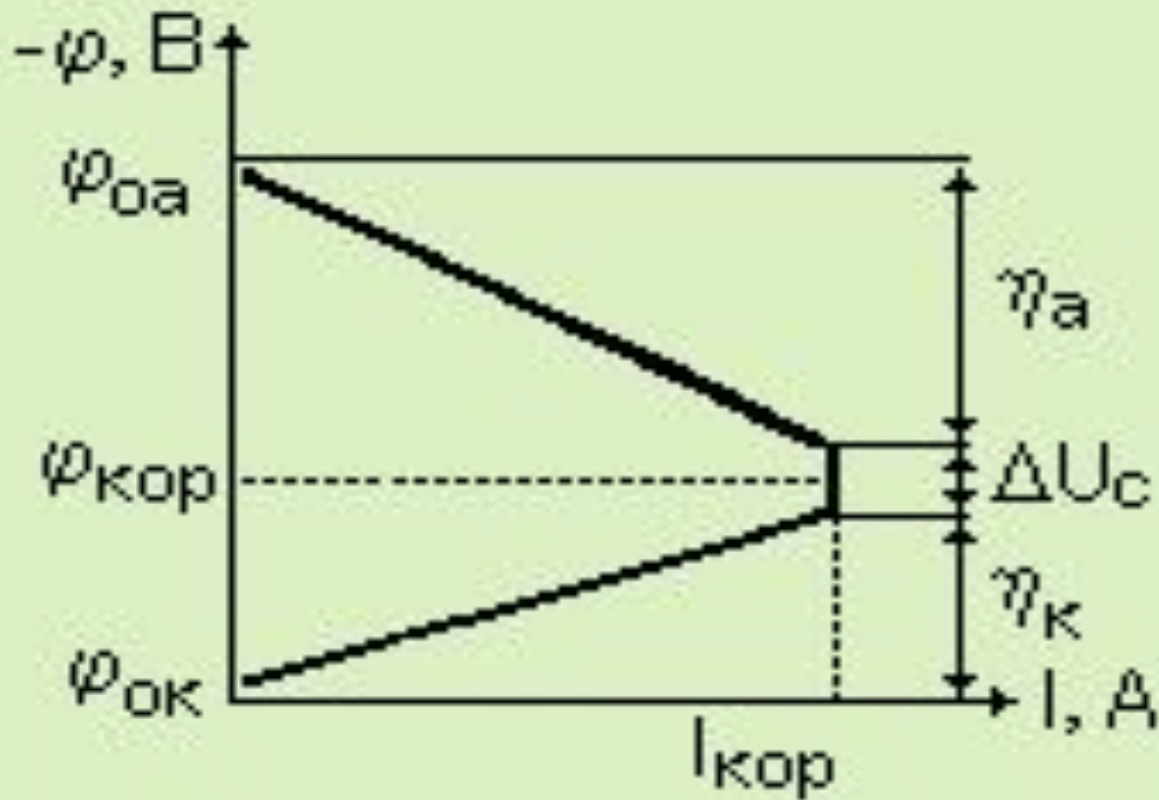
$\eta_{к}, \eta_{а}$  - величина напряжения на поляризационном сопротивлении катода и анода соответственно

$\Delta U_{с}$  - падение напряжения в коррозионной среде

$P_{к}, P_{а}$  - удельные поляризационные сопротивления катода и анода, Ом·м<sup>2</sup>

$S_{к}, S_{а}$  - площади катода и анода, м<sup>2</sup>

$R_{с}$  - сопротивление среды между электродами, Ом



## Коррозионная диаграмма Эванса

$E = \varphi_{ок} - \varphi_{оа}$  - э.д.с. коррозионной гальванопары

$\eta_a, \eta_k, \Delta U_c$  - напряжения участков цепи соответственно на поляризационном сопротивлении анода, катода и в среде между ними

## С помощью коррозионной диаграммы Эванса можно сделать ряд практических выводов:

- Чем больше ток поляризации ( $I$ ), тем сильнее *поляризуются* - *изменяют свой потенциал* - электроды. При этом *анод поляризуется положительно* ( $\eta_a > 0$ ), т.е. его потенциал становится более положительным, а *катод - отрицательно*, так как  $\eta_k < 0$ .
- В конечном счете электроды пары приобретают некоторый средний потенциал  $\phi_{кор}$ , называемый *потенциалом коррозии*. Этот потенциал в точности определялся бы точкой пересечения анодной и катодной характеристик, если бы можно было пренебречь омической составляющей цепи - падением напряжения в среде ( $\Delta U_c$ ).
- Ток коррозии  $I_{кор}$  зависит от *разности* электродных потенциалов ( $\phi_{oa}, \phi_{ок}$ ), которые, к сожалению, далеко не всегда известны, а не от потенциала коррозии  $\phi_{кор}$ . Несмотря на свое имя, потенциал коррозии не определяет ток коррозии, а скорее наоборот: при токе коррозии  $I_{кор}$  устанавливается некий компромисный потенциал  $\phi_{кор}$ .
- Ток коррозии тем *выше*, чем *меньше* поляризационное сопротивление. Очевидно, что ток коррозии тем *выше*, чем *меньше* сопротивление среды.

# ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Равновесные потенциалы электродов могут быть определены в условиях отсутствия в цепи тока. При прохождении электрического тока потенциалы электродов меняются. Это явление называют **поляризацией**:

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_p ,$$

$\Delta\varphi$  - поляризация

$\varphi_i$  - потенциал электрода при прохождении тока

$\varphi_p$  - равновесный потенциал ( $i = 0$ )

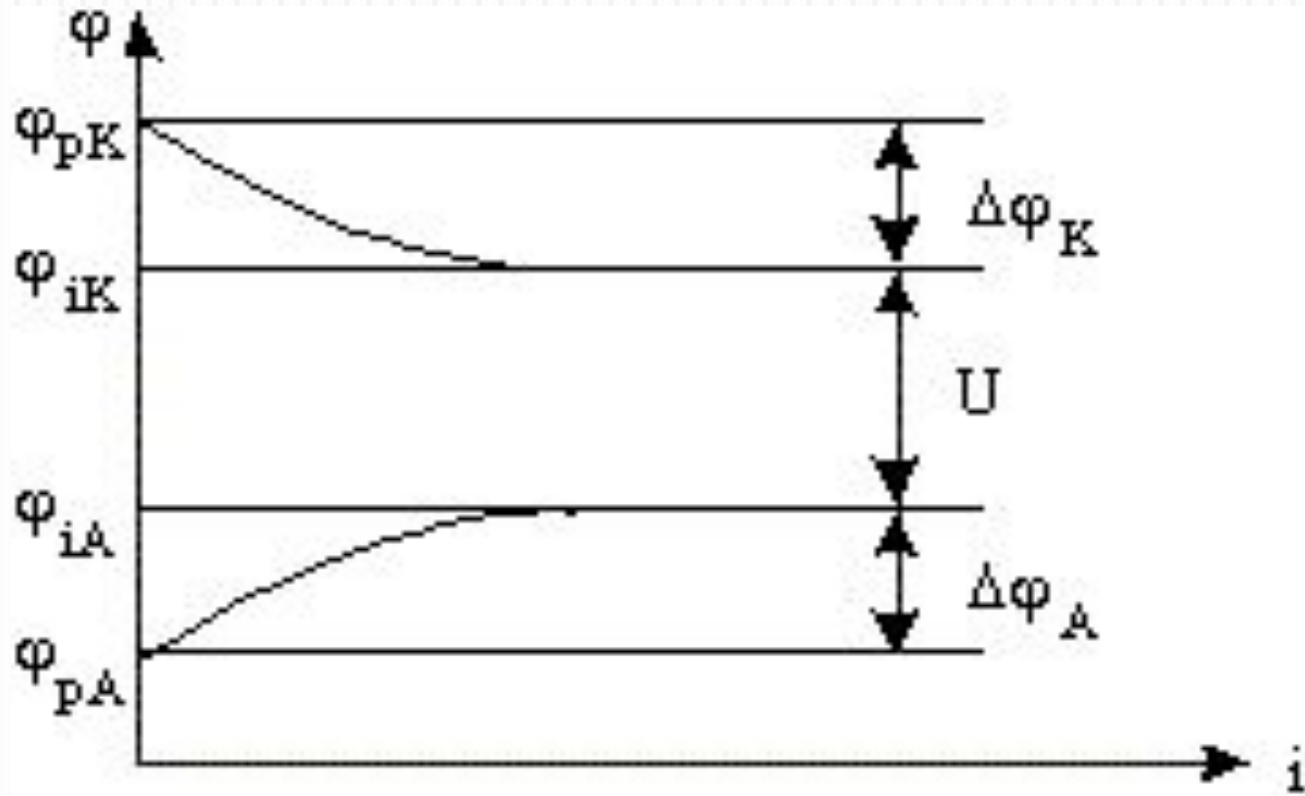
Любая электрохимическая реакция многостадийна.

- 1) подвод реагентов к электроду
- 2) собственно электрохимическая реакция
- 3) отвод продуктов реакции от электрода

**возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса**

Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется **концентрационной поляризацией**.

Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называется **электрохимической поляризацией (перенапряжением)**.



## ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ ЭЛЕКТРОДОВ

$$U = \varphi_{iK} - \varphi_{iA}$$

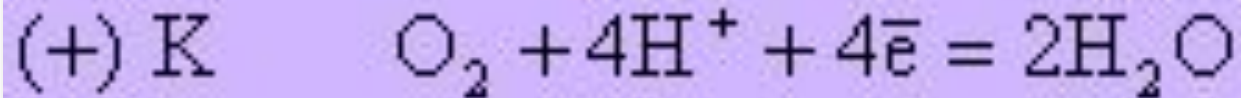
$$U = E_0 - \Delta\varphi_K - \Delta\varphi_A - I \cdot R$$

Таким образом, напряжение гальванического элемента при прохождении электрического тока меньше его напряжения при  $I \gg 0$  вследствие поляризации электродов и омических потерь.

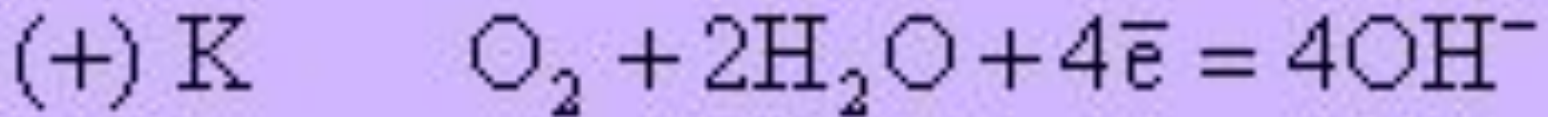


Коррозия с участием кислорода протекает с его поглощением, и ее называют **коррозией с кислородной деполяризацией**.

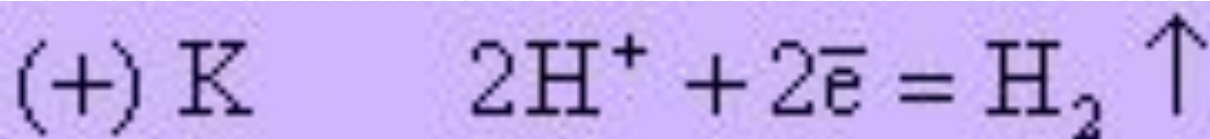
в кислой среде ( $\text{pH} < 7$ )



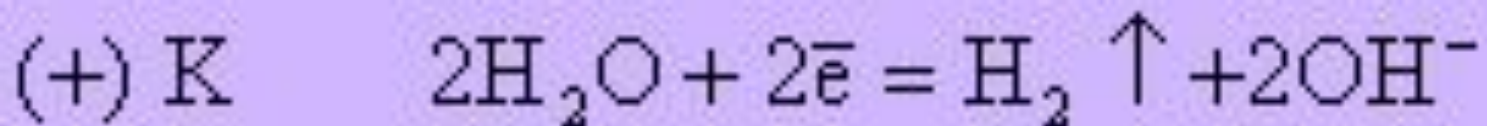
в нейтральных и основных средах ( $\text{pH} > 7$ )



Коррозия с участием ионов водорода сопровождается выделением водорода, и ее называют **коррозией с водородной деполяризацией**.  
в кислой среде ( $\text{pH} < 7$ )



в нейтральных и основных средах ( $\text{pH} > 7$ )



# СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ В СООТВЕТСТВИИ С ЗАКОНОМ ФАРАДЕЯ

**Закон Фарадея:** количество электричества, стекающего с электрода, пропорционально потере массы этого электрода

$$G = qIT$$
$$q = 3600 \cdot M / (nF)$$

**G** - масса растворившегося металла, г

**q** - электрохимический эквивалент металла,  $\text{гА}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$

**M** - атомная масса, г/моль

**F = 96500** - число Фарадея, Кл/г·Экв

**n** - валентность металла; **I** - величина электродного тока, А

**T** - время, ч

*плотность тока коррозии*

$$j = I / S = G / (S \rho T)$$

*практические формулы для расчета скорости коррозии*

$$j = \begin{cases} 0,95 v_1 \\ 0,85 v_2, \end{cases}$$

$j$  – плотность анодного тока коррозии, А/м<sup>2</sup>

$v_1$  - скорость *весовой* коррозии, г/(м<sup>2</sup>ч)

$v_2$  - скорость *проникающей* коррозии, мм/год

*величина плотности анодного тока есть мера скорости коррозии*

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ

## По величине поляризационного сопротивления



Коррозиметры общего применения контролируют величину поляризационного сопротивления двух электродов датчика, погружаемых в коррозионную среду и подключаемых к внешнему источнику постоянного тока малого напряжения ( $U \approx 10$  мВ). При этом измеряют *наложенный ток пары* ( $I$ ), определяют поляризационное сопротивление  $R_{\text{пол}} = U / I$  и, вводя некоторый поправочный коэффициент, находят скорость коррозии.



### Недостатки:

1. при измерениях фиксируют воздействие коррозионной среды на электроды датчика, но не на самое металлическое сооружение, ради которого проводятся измерения.
2. Метод не позволяет регистрировать какие-либо коррозионные гальванопары

## Гравиметрия

Измеряют общую коррозию образца-свидетеля, который помещают в коррозионную среду, по возможности моделируя реальные условия эксплуатации сооружения.

### Недостатки:

1. Метод широко применяется для лабораторных исследований, но мало пригоден для полевых.
2. Длительность.



# Контроль электросопротивления

Измерительными датчиками в данном случае являются проволочные или иные элементы, сопротивление которых увеличивается в процессе их коррозионного разрушения (за счет уменьшения поперечного сечения). Коррозиметры, построенные на этом принципе, - весьма точные электрические измерительные приборы, позволяющие наблюдать коррозию во времени.

## Недостатки:

1. как и прочие методы измерения, регистрируют лишь коррозию датчиков, а не реального металлического сооружения.



# ПРОЧИЕ МЕТОДЫ

**Ультразвуковой контроль** позволяет определять фактическую толщину стенки трубопровода или резервуара по изменению времени прохождения ультразвукового сигнала через стенку.



**Радиографический контроль** осуществляют с помощью рентгеновских лучей, “просвечивая” стенку резервуара или аппарата.



CR 50P



# КРИТЕРИАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ

<b>Бал</b>	<b>Скорость коррозии, мм/год</b>	<b>Группа стойкости</b>
<b>1</b>	Менее <b>0,001</b>	Совершенно стойкие
<b>2</b>	<b>0,001...0,005</b>	Весьма стойкие
<b>3</b>	<b>0,005...0,01</b>	<b>-”-</b>
<b>4</b>	<b>0,01...0,05</b>	Стойкие
<b>5</b>	<b>0,05...0,1</b>	<b>-”-</b>
<b>6</b>	<b>0,1...0,5</b>	Пониженно стойкие
<b>7</b>	<b>0,5...1,0</b>	<b>-”-</b>
<b>8</b>	<b>1,0...5,0</b>	Малостойкие
<b>9</b>	<b>5,0...10,0</b>	<b>-”-</b>
<b>10</b>	Свыше <b>10,0</b>	Нестойкие

# ОСНОВНЫЕ СЛУЧАИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПАР

## Коррозия при контакте двух металлов

(-) Fe | водный раствор электролита | Cu (+)

(-) A (Fe) :  $E^{\circ}\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} = -0,44 \text{ В}$   
 $E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}(\text{pH} = 10) = -0,59 \text{ В}$

(+) K (Cu):  $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}(\text{pH} = 10) = +0,64 \text{ В}$

возможна коррозия железа только с кислородной деполяризацией, так как  
 $E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} < E^{\circ}\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$



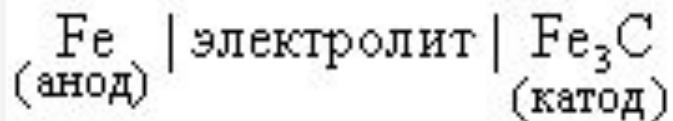
Образующийся гидроксид железа (II) подвергается последующему окислению:



При этом образуется ржавчина ( $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ).

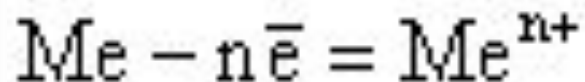
## Коррозия металла с токопроводящими неметаллическими примесями

сталь наряду с кристаллами собственно железа содержит кристаллы цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , которые по отношению к железу выступают в роли катода в микрогальваническом элементе

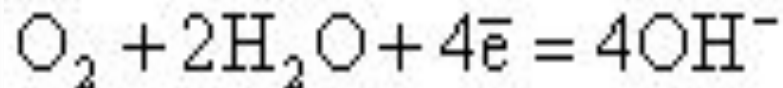


В ходе работы этого гальванического элемента на электродах протекают следующие электрохимические реакции:

(-) А (металл) :



(+) К (неметаллические включения) :



## **Разрушение металлов при неравномерной аэрации**

**Коррозия металлов возможна при неравномерном доступе воздуха (аэрации) к его различным частям.**

<b>Менее окисленный участок металла (анод)</b>	<b>электролит</b>	<b>Более окисленный участок металла (катод)</b>
--	-------------------	---

**По этой причине наблюдается ржавление проволочных тросов изнутри, а не снаружи.**

## **Разрушение металлов при неодинаковой концентрации электролита**

Различные концентрации электролита могут вызвать коррозию, создавая гальваническую пару даже на одном металле. При этом функцию анода выполняет участок металла, погруженный в раствор с меньшей концентрацией электролита.

**Различный уровень механических напряжений в одной и той же детали**