

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

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

η - 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

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

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

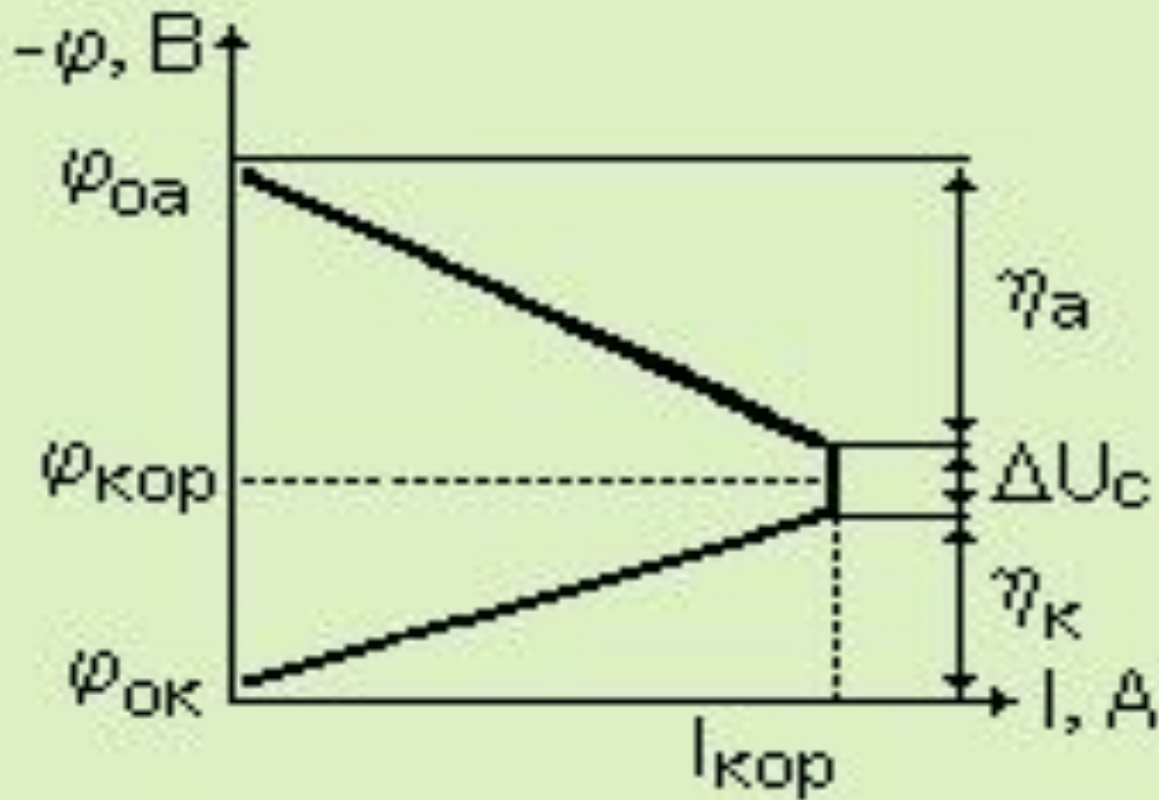
$\eta_{к}, \eta_{а}$ - величина напряжения на поляризационном сопротивлении катода и анода соответственно

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

$P_{к}, P_{а}$ - удельные поляризационные сопротивления катода и анода, Ом·м²

$S_{к}, S_{а}$ - площади катода и анода, м²

$R_{с}$ - 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 (ΔU_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 компромиссный 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

φ_i - потенциал электрода при прохождении тока

φ_p - равновесный потенциал ($i = 0$)

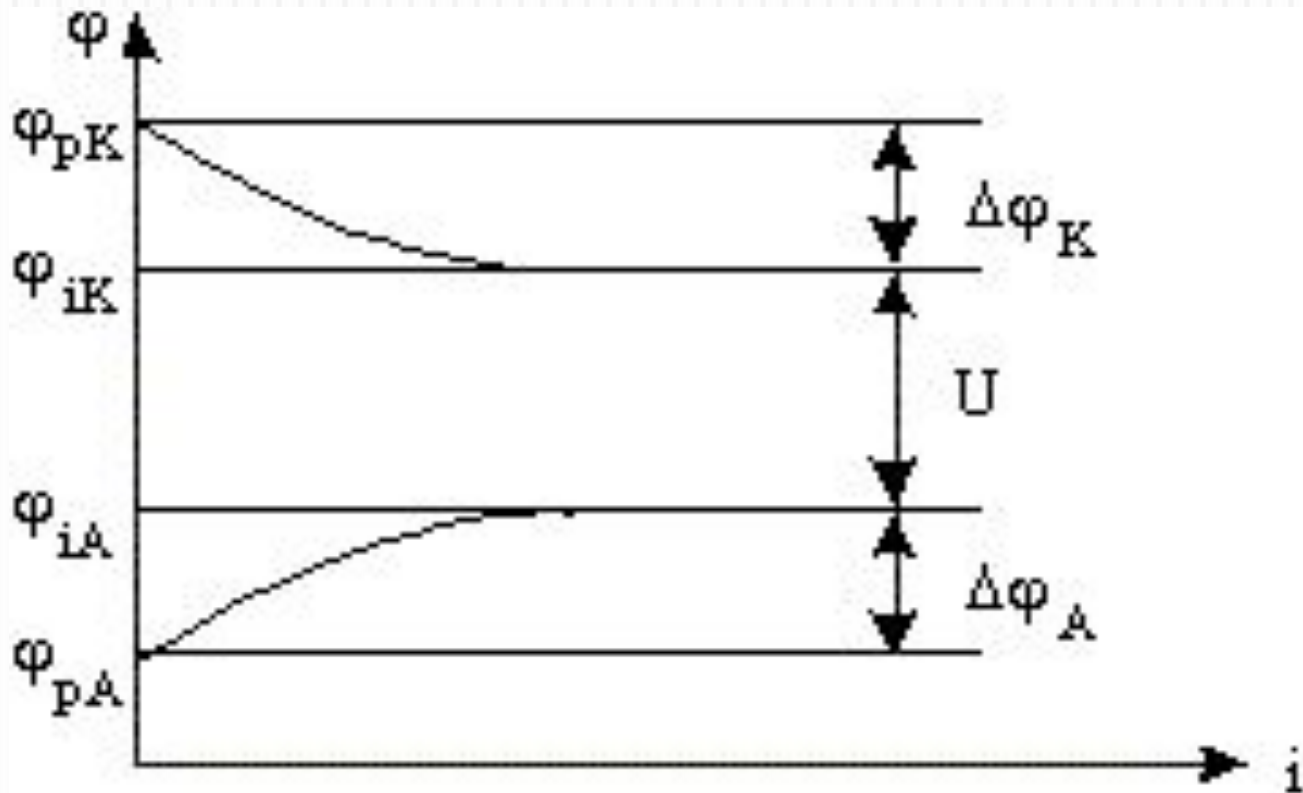
Любая электрохимическая реакция многостадийна.

- 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

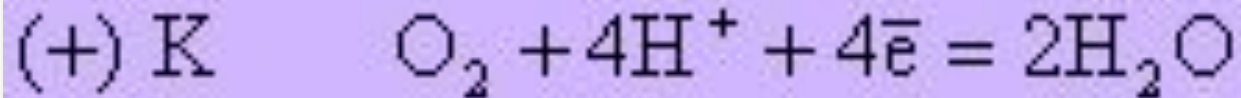
$$U = \varphi_{iK} - \varphi_{iA}$$

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

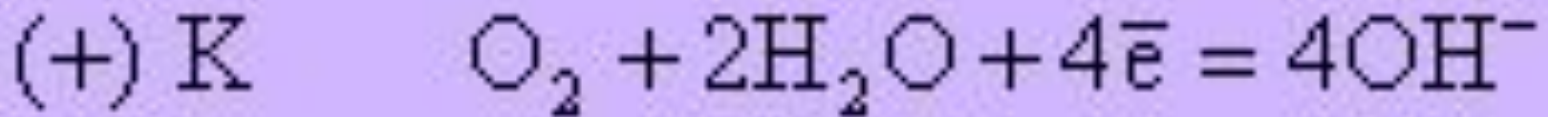
Таким образом, напряжение гальванического элемента при прохождении электрического тока меньше его напряжения при $I \gg 0$ вследствие поляризации электродов и омических потерь.

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

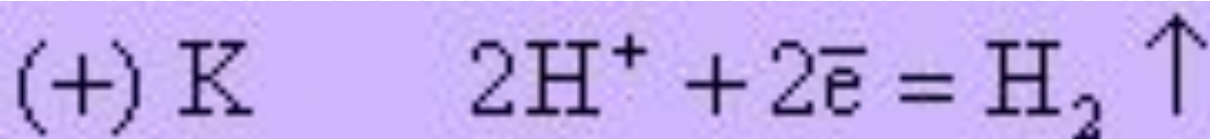
в кислой среде ($\text{pH} < 7$)



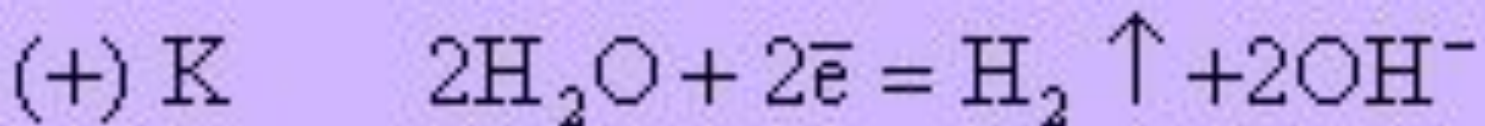
в нейтральных и основных средах ($\text{pH} > 7$)



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/м²

v_1 - скорость *весовой* коррозии, г/(м²ч)

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

Бал	Скорость коррозии, мм/год	Группа стойкости
1	Менее 0,001	Совершенно стойкие
2	0,001...0,005	Весьма стойкие
3	0,005...0,01	-”-
4	0,01...0,05	Стойкие
5	0,05...0,1	-”-
6	0,1...0,5	Пониженно стойкие
7	0,5...1,0	-”-
8	1,0...5,0	Малостойкие
9	5,0...10,0	-”-
10	Свыше 10,0	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
 $E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} < E^{\circ}\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$



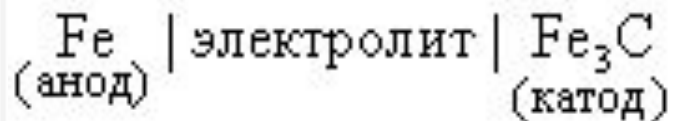
Образующийся гидроксид железа (II) подвергается последующему окислению:



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

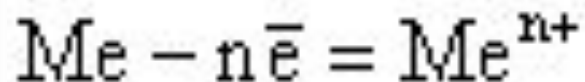
Коррозия металла с токопроводящими неметаллическими примесями

сталь наряду с кристаллами собственно железа содержит кристаллы цементита Fe_3C , которые по отношению к железу выступают в роли катода в микрогальваническом элементе

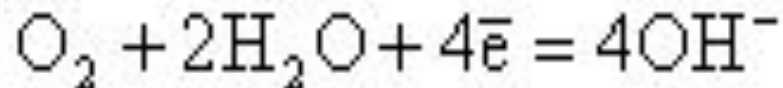


В ходе работы этого гальванического элемента на электродах протекают следующие электрохимические реакции:

(-) А (металл) :



(+) К (неметаллические включения) :



Разрушение металлов при неодинаковой аэрации

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

Менее окисленный участок металла (анод)	электролит	Более окисленный участок металла (катод)
---	------------	--

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