Тема 3 – Электрохимическая коррозия металлов

Электрохимическая коррозия металлов *– самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие электрохимического взаимодействия их с окружающей электрически проводящей средой.*

При этом ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от величины электродного потенциала металла.

Обязательное условие – электропроводящая среда.
(водные растворы кислот, щелочей или солей)

Первопричина ЭХК металлов: термодинамическая неустойчивость металла в различных средах при данных условиях.

3.1. Явления на границе раздела фаз металл-электролит

Процессы ЭХК:

1) Переход ионов из металла в раствор с образованием сольватированных (гидратированных) ионов – окислительный или **анодный процесс**.

$$Me + mH_2O = \mathbf{Me^{n+}\cdot mH_2O} + n\bar{e}$$

2) Переход этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла – восстановительный или **катодный процесс**.

Если $\vec{i} > \overleftarrow{i}$, $i_a = \vec{i} - \overleftarrow{i}$ - преобладает анодный процесс

Если $\vec{i} < \overleftarrow{i}$, $i_k = \overleftarrow{i} - \vec{i}$ - преобладает катодный процесс

Если $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_o$ - равновесие

$\vec{i}$ - плотность тока прямого процесса;

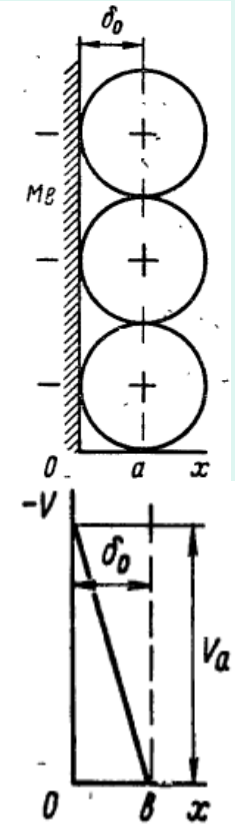
$\overleftarrow{i}$ - плотность тока обратного процесса.

i_o – плотность тока обмена

Двойной электрический слой - ДЭС

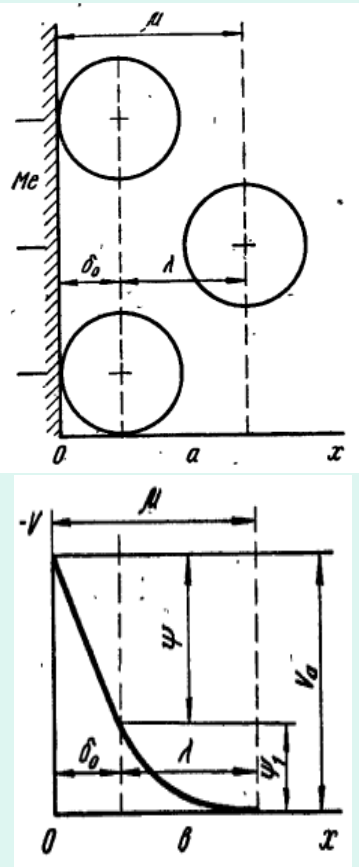
ДЭС – тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака, образующийся на границе двух фаз.

по Гельмгольцу



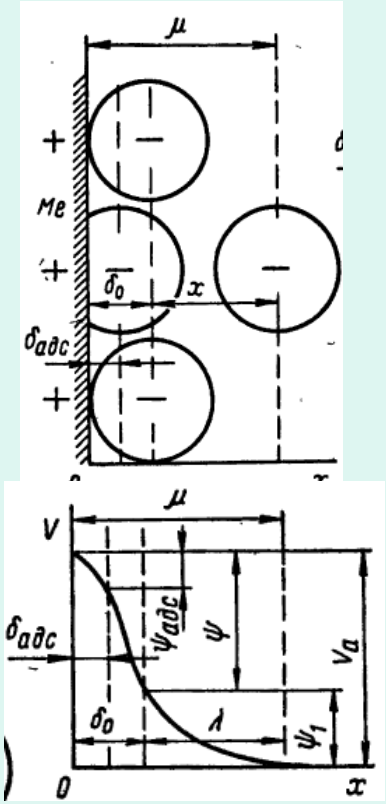
V_a

по Гуи



$V_a=\psi+\psi_1$

по Штерну



$V_a=\psi+\psi_1+\psi_{адс}$

3.2. Механизм ЭХК

1. Химический
2. Электрохимический

3.3. Термодинамическая возможность ЭХК металлов

$$\Delta G_T<0$$

$$\Delta G_T = -n\cdot E_T\cdot F<0,$$ где

$E_T = (V_к)_{обр} - (V_а)_{обр}$ – э.д.с. гальванического элемента,
F – число Фарадея
n – число грамм-эквивалентов

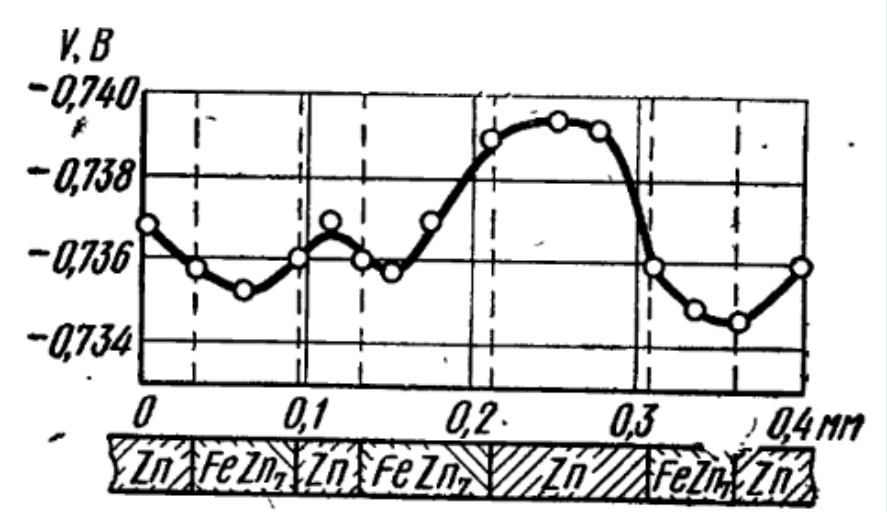
Для ЭХ растворения необходимо присутствие в электролите «окислителя-деполяризатора», обратимый окислительно-восстановительный потенциал которого положительнее обратимого потенциала металла в данных условиях.

$(Va)_{обр}= (V_{Me})_{обр} < (V_к)_{обр}$ тогда $E_T >0$ и $\Delta G_T<0$

3.4. Пути протекания ЭХК металлов

1. Гомогенный (Фрумкин)

2. Гетерогенный



Значение электродных потенциалов на структурных составляющих Zn-Fe в растворе 0,05% HCl + 0,3% H_2O_2

3.5. Коррозионные гальванические элементы

Схема пятиэлектродного коррозионного гальванического элемента

Причины возникновения ЭХ гетерогенной поверхности:

1) Неоднородность металлической фазы

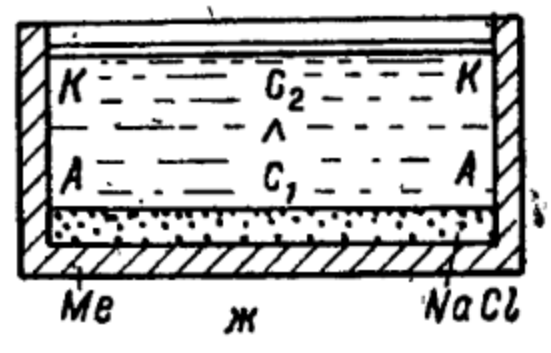
2) Неоднородность поверхности металла

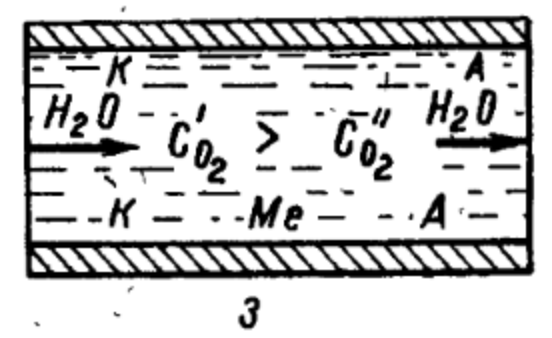
3) Субмикроскопическая неоднородность поверхности металла

4) Неоднородность защитных пленок

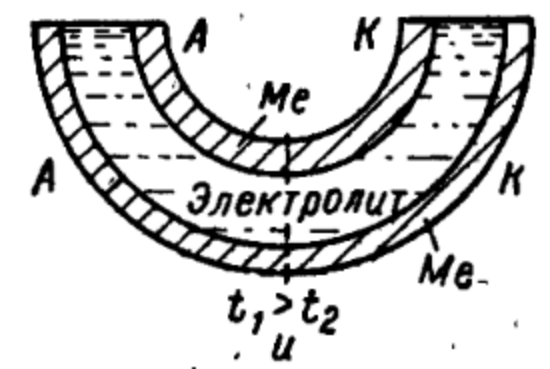
5) Неоднородность внутренних напряжений в металлае

6) Неоднородность жидкой фазы





7) Неоднородность физических условий



3.6. Схема и особенности ЭХК процесса

1. **Анодный процесс**: $n\bar{e} \leftarrow n\bar{e}\ Me^{n+} \xrightarrow{+\ mH_2O} \mathbf{Me^{n+} \cdot mH_2O}$

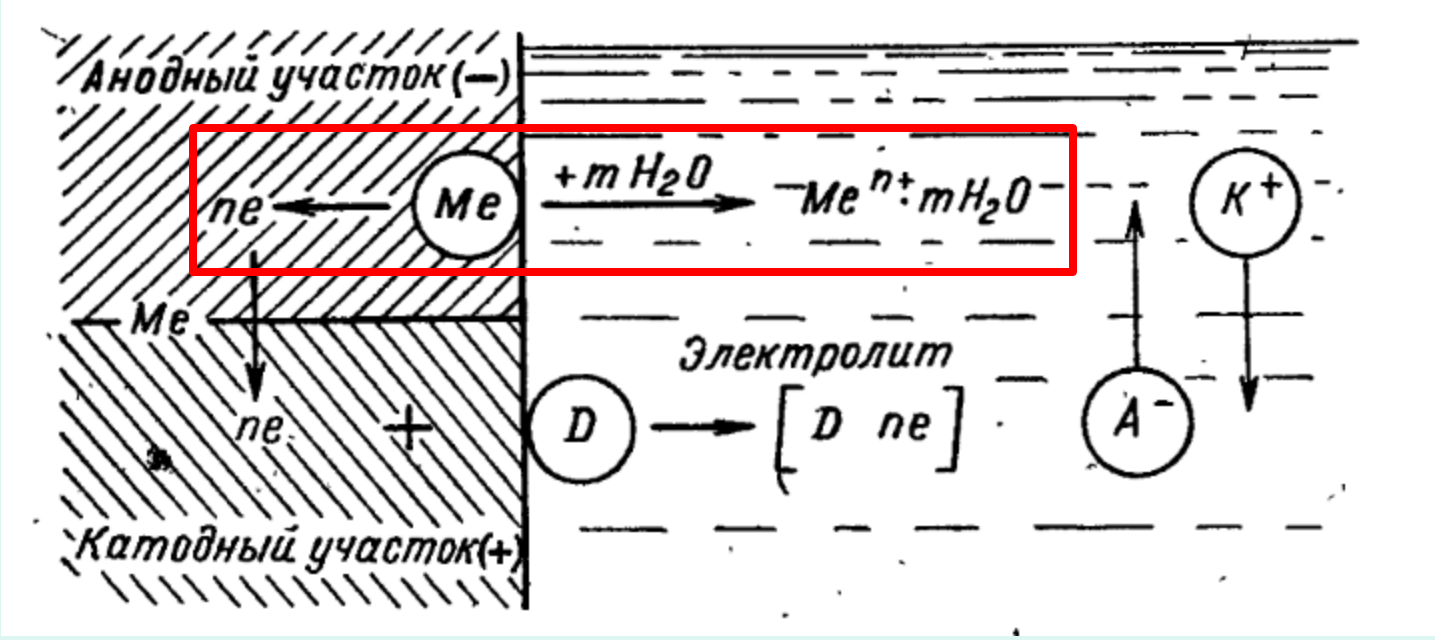


Схема ЭХК процесса

3.6. Схема и особенности ЭХК процесса

2. Процесс перетекания электронов, катионов и анионов

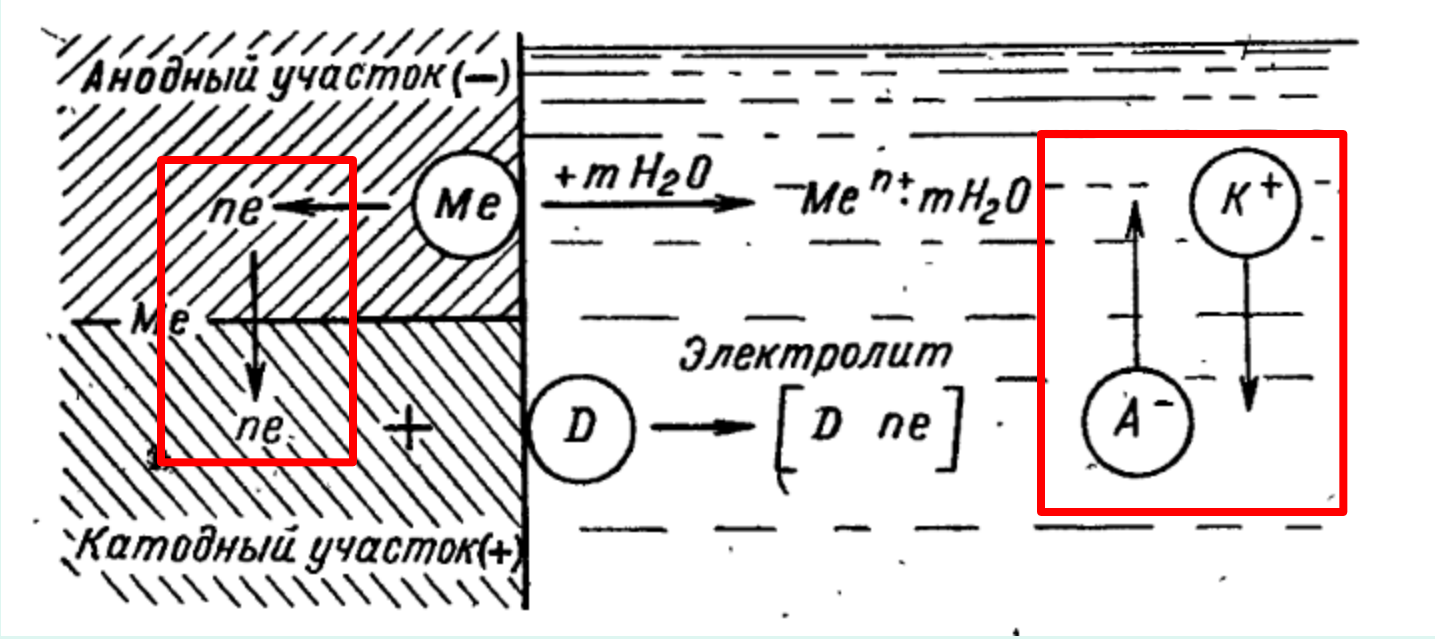


Схема ЭХК процесса

3.6. Схема и особенности ЭХК процесса

1. **Катодный процесс**: D + *n*ē = D *n*ē

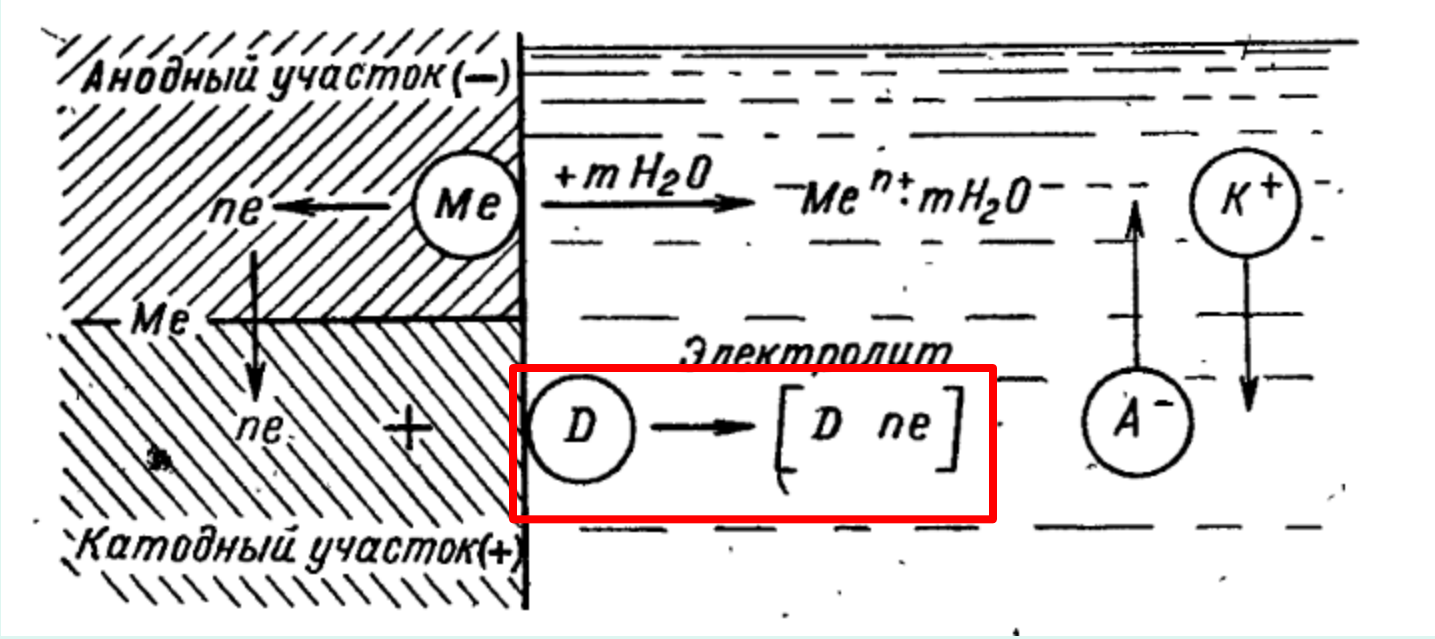


Схема ЭХК процесса

Особенности ЭХК процесса:

1. Подразделение его на 2 одновременно протекающих электродных процесса: анодный и катодный.
2. Зависимость кинетики этих 2-х ЭХ процессов, а следовательно и скорости коррозии, от величины электродного потенциала.
3. Возможность локализации электродных процессов на различных участках поверхности корродирующего металла, где их протекание облегчено.
4. При локализации электродных процессов растворение идёт преимущественно на анодных участках поверхности корродирующего металла.