

## Тема 4 – Электрохимическая коррозия металлов



**«. . . Мы подозреваем, что металлы в кислых спиртах растворяются иначе, чем соли в воде».**  
**М. В. ЛОМОНОСОВ**  
**1750 г.**

*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.

## 4.1. 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**.



- 2) Разряд этих ионов из раствора с выделением 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.

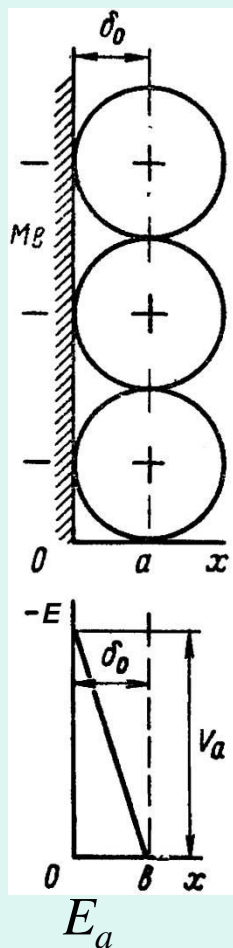
$i_o$  – плотность тока обмена

## Двойной электрический слой - ДЭС

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

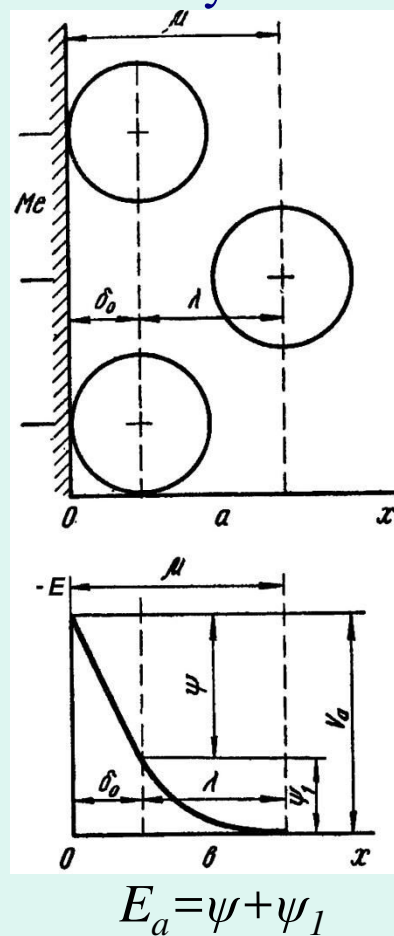
по Гельмгольцу

Плотное строение ДЭС



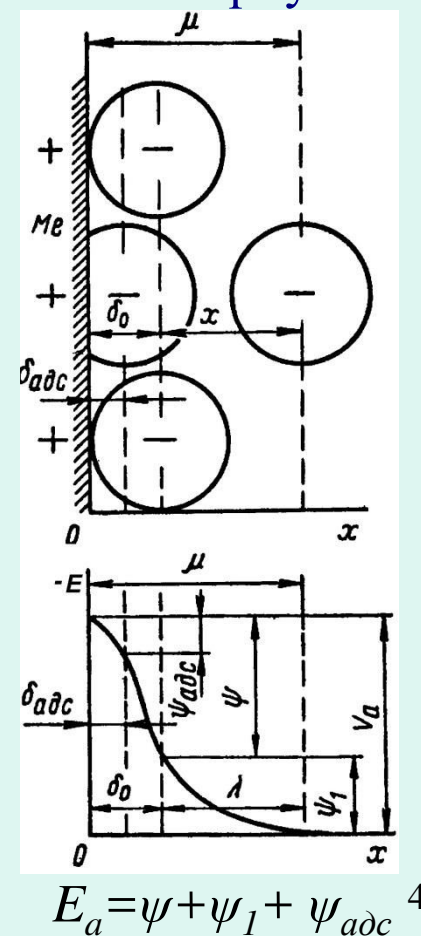
по Гуи

Диффузное строение ДЭС



по Штерну

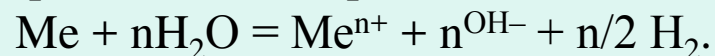
Строение ДЭС при адсорбции анионов



## 4.2. Механизм ЭХК

1. **Химический механизм** в виде проходящей на одном и том же участке поверхности в одну стадию и независимой от потенциала металла химической реакции без участия свободных электронов, когда металл, отдавая окислителю валентные электроны, вступает с ним в химическое соединение или образует ионы.

**Пример.** Растворение железа, хрома и их сплавов в 0,1-н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$



2. **Электрохимический механизм** в виде протекающей с участием свободных электронов электрохимической реакции, при которой ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды проходят не в одном акте и их скорости зависят от величины электродного потенциала металла. **Этот механизм коррозии металлов является преобладающим.**

Подразделение процесса растворения металлов в электролитах на два сопряженных процесса – анодный и катодный – облегчает в большинстве случаев его протекание по сравнению с химическим взаимодействием.

### 4.2.1. Термодинамическая возможность ЭХ металлов

$$\Delta G_T < 0$$

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

$\Delta G_T$  – изменение изобарно-изотермического потенциала данного коррозионного процесса,

$E_T = (V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}$  – э.д.с. гальванического элемента,

$F$  – число Фарадея,

$n$  – число грамм-эквивалентов\*.

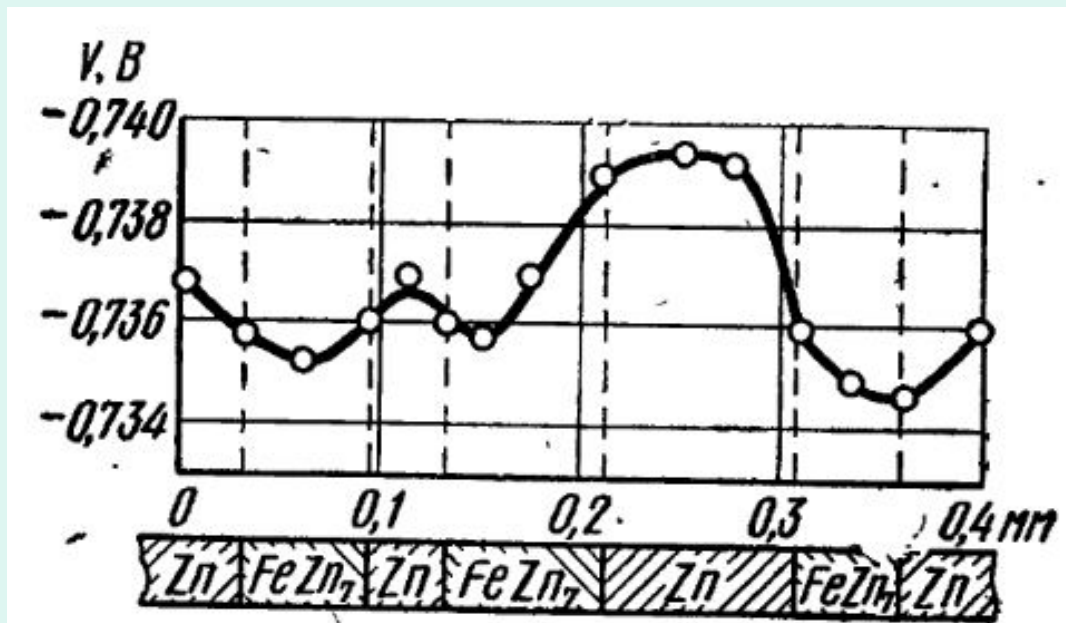
Для ЭХ растворения необходимо присутствие в электролите «окислителя-деполяризатора», обратимый окислительно-восстановительный потенциал которого положительнее обратимого потенциала металла в данных условиях.

$$(V_a)_{\text{обр}} = (V_{\text{Me}})_{\text{обр}} < (V_k)_{\text{обр}} \quad \text{тогда} \quad E_T > 0 \text{ и } \Delta G_T < 0$$

\* Грамм-эквивалент – число грамм химического элемента или соединения, равное массе его эквивалента химического. Например: для двухвалентного Fe грамм-эквивалент будет равен  $55,847/2=27,92$ .

### 4.2.3. Пути протекания ЭХК металлов

#### 1. Гомогенно-электрохимический (Фрумкин)



Значение электродных потенциалов на структурных составляющих Zn-Fe в растворе 0,05% HCl + 0,3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## 2. Гетерогенно-электрохимический

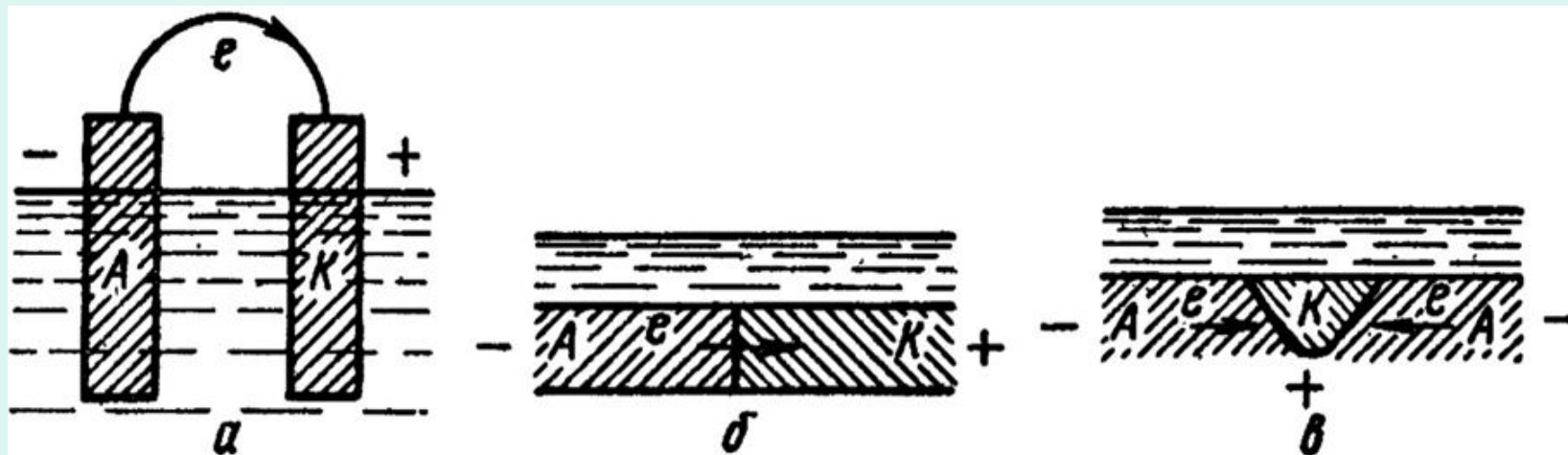


Схема гальванических элементов:

а – обычный элемент;

б – модель коррозионного элемента;

в – коррозионный элемент;

А – анод; К – катод; е – электроны



#### 4.2.4. Коррозионные гальванические элементы

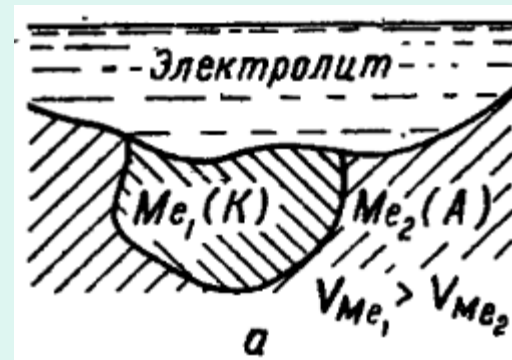


Схема пятиэлектродного коррозионного гальванического элемента

#### Причины возникновения ЭХ гетерогенной поверхности:

##### I Причины, связанные с металлом:

1) Неоднородность металлической фазы

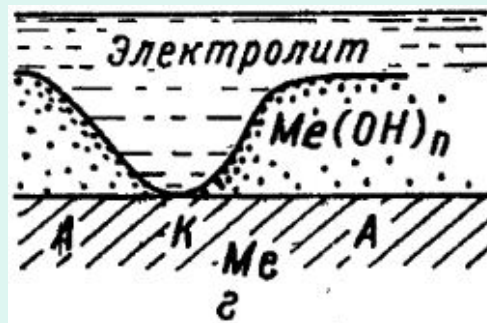


2) Неоднородность поверхности металла



3) Субмикроскопическая неоднородность поверхности металла

4) Неоднородность защитных пленок

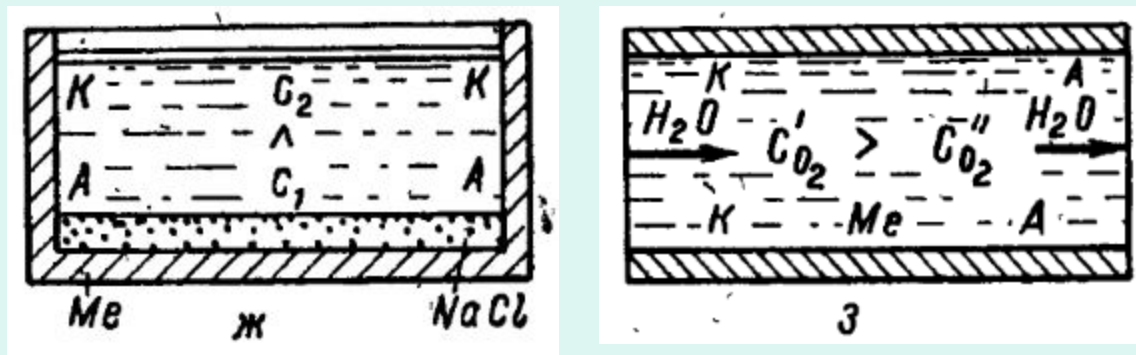


5) Неоднородность внутренних напряжений в металле



**II Причины, связанные с жидкостью:**

1) Неоднородность жидкой фазы



2) Неоднородность физических условий



### 4.2.5. Схема и особенности ЭХК процесса

1. Анодный процесс:  $n\bar{e} \leftarrow n\bar{e} \text{Me}^{n+} \xrightarrow{+m\text{H}_2\text{O}} \text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$

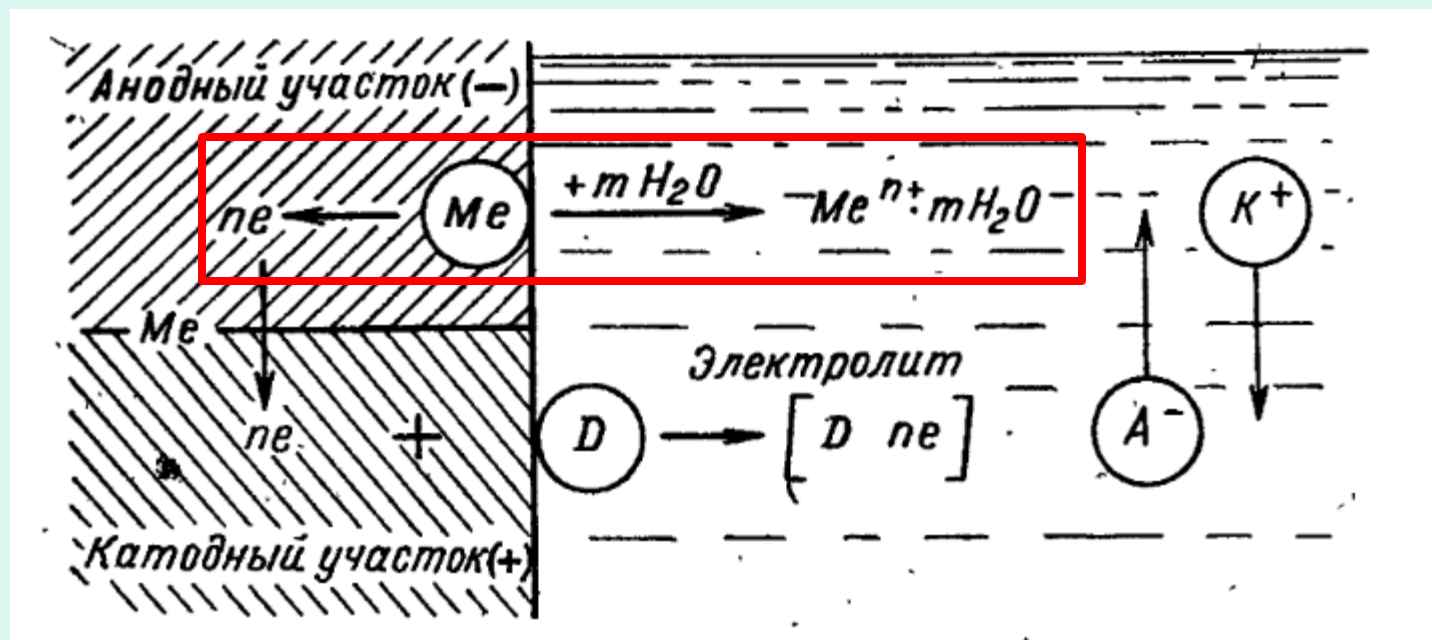


Схема ЭХК процесса

### 4.2.5. Схема и особенности ЭХК процесса

#### 2. Процесс перетекания электронов, катионов и анионов

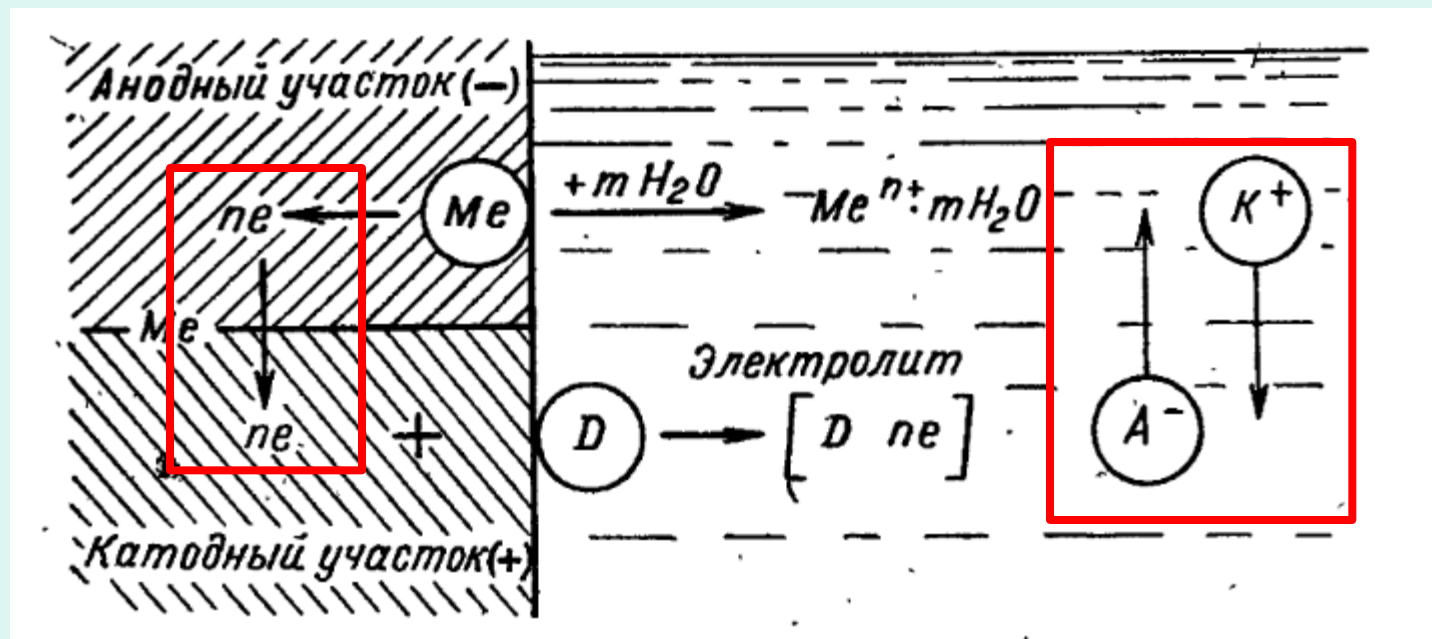


Схема ЭХК процесса

### 4.2.5. Схема и особенности ЭХК процесса

3. Катодный процесс:  $D + n\bar{e} = D n\bar{e}$

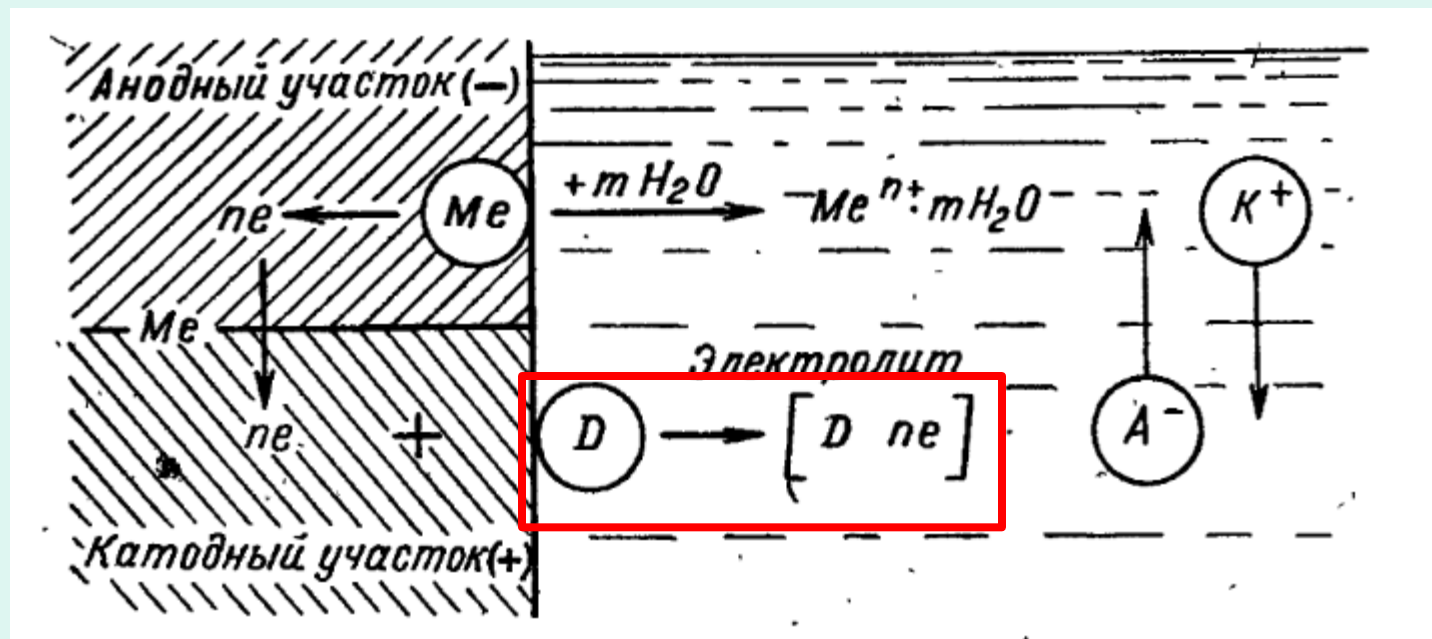


Схема ЭХК процесса

### 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.