

## ЛЕКЦІЯ 6

### ТЕМА: «ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ. ТЕРМОДИНАМІКА ЕКХ»

#### 1. Сутність електрохімічної корозії

Електрохімічна корозія (ЕКХ) є найбільш поширеним типом корозії металів. За електрохімічним механізмом кородують метали у контакті з розчинами електролітів (морська вода, розчини кислот, лугів, солей). У звичайних атмосферних умовах і в ґрунті метали кородують також за електрохімічним механізмом, оскільки на їх поверхні є краплі вологи з розчиненими компонентами повітря і ґрунту. Електрохімічна корозія є гетерогенним і багатостадійним процесом.

Прагнення металів переходити з металевого стану в іонне для різних металів різне. Вірогідність такого роду переходи залежать також від природи корозійного середовища. Таку вірогідність можна виразити зменшенням вільної енергії при протіканні реакції переходу в заданому середовищі за певних умов.

Але прямого зв'язку між термодинамічним рядом і корозією металів немає. Це пояснюється тим, що термодинамічні дані отримані для ідеально чистої поверхні металу, тоді як в реальних умовах метал укрито шаром (плівкою) продуктів взаємодії металу з середовищем.

Вчення про електрохімічну корозію ставить головне питання - питання про швидкість корозії і ті чинники, що впливають на неї. З електрохімічної точки зору корозія металу це не просто процес окислення металу, оскільки цей перехід повинен супроводжуватися відновним процесом, що зв'язано йде. В результаті іонізації звільняються електрони, і роль другого відновного процесу полягає в їх асиміляції відповідним окислювачем, що створює стійке сполучення.

На відміну від хімічних, електрохімічні процеси контролюються (залежать) не тільки від концентрації реагуючих речовин, але і, головним чином, залежать від потенціалу поверхні металу.

**Потенціал.** На межі розділу двох різнорідних фаз відбувається перехід заряджених частинок - іонів або електронів з однієї фази в іншу, отже, виникає різниця електричних потенціалів, розподіл впорядкованих електричних зарядів, тобто утворення подвійного електричного шару. Виникнення міжфазового стрибка потенціалу можна пояснити різними причинами; але розглянемо тільки ті, які приводять до корозії металів, а точніше - перехід катіонів металу з електроліту на метал (електродний потенціал), адсорбція аніонів електроліту на металі (адсорбційний потенціал), виникнення іонно-адсорбційного потенціалу за рахунок одночасної адсорбції поляризованого атома кисню і переходу катіонів з металу в електроліт.

По відомих причинах, абсолютне значення міжфазової різниці потенціалів зміряти не можна, цю величину можна зміряти щодо іншої величини і за точку відліку береться стандартний водневий потенціал.

Наявність на міжфазовій межі метал-розчин електроліту подвійного електричного шару надає істотний вплив на процес, а, зокрема, на швидкість корозії металів. При зміні концентрації (щільність) позитивних або негативних частинок в розчині або металі може змінитися швидкість процесу розчинення металу. Саме з цих міркувань електродний потенціал є однією з найважливіших характеристик, що визначають швидкість корозії металу.

Оборотні окислювально-відновлювальні потенціали катодних процесів можна розрахувати за рівнянням:

$$(V_k)_{обр} = (V_k)_{обр}^0 + (RT/nF) 2,303 \lg (a_{ок}^p/a_{в}^g)$$

де  $(V_k)_{обр} = (V_k)_{обр}^0$  стандартний окислювально-відновлювальний потенціал при  $a_{ок}^p/a_{в}^g = 1$ ;

$a_{ок}^p, a_{в}^g$  - активність (приблизно концентрація окиснику і відновнику).

У корозійній практиці у якості окислювачів-деполяризаторів, що здійснюють корозію, виступають іони водню і молекули розчиненого в електроліті кисню.

Електродна реакція анодного розчинення металу (власне корозійні втрати металу) в загальному випадку протікає по схемі  $Me \rightarrow Me^+ + ne$ .

При збільшенні активності іонів металу (підвищення концентрації іонів металу в розчині), потенціал аноду зростає, що приводить до гальмування розчинення металу. Пониження активності металу, навпаки, сприяє розчиненню металу. В ході корозійного процесу змінюються не тільки властивості металевої поверхні, але і контактуючого розчину (зміна концентрації окремих його компонентів). При зменшенні, наприклад, концентрації деполяризатора у катодній зоні, може статися, що катодна реакція деполяризації термодинамічно неможлива.

***Гомогенні і гетерогенні шляхи електрохімічної корозії.*** Причину корозії металів в розчинах, що не містять однойменних іонів, пояснює теорія необоротних потенціалів. Ця теорія розглядає поверхню металів як однорідну, гомогенну. Основною і єдиною причиною розчинення (корозії) таких металів є термодинамічна можливість протікання анодного і катодного актив. Швидкість розчинення (корозії) визначатиметься кінетичними чинниками. Але гомогенну поверхню металів можна розглядати як граничний випадок, який може бути реалізований, наприклад, в рідких металах (ртуть і амальгама металів). Для твердих металів таке допущення буде помилковим, хоч би тому що різні атоми сплаву (і чистого металу) займають різне положення в кристалічній решітці. Найбільш сильне відхилення від гомогенної конструкції спостерігатиметься за наявності в металі чужорідних включень, інтерметалідів, меж зерен і так далі В цьому випадку, зрозуміло, поверхня є гетерогенною. Встановлено, що навіть за наявності на поверхні металу неоднорідностей в цілому поверхня залишається екіпотенціальною.

Таким чином, неоднорідність поверхонь сплаву може бути основною причиною загальної корозії металу. Найбільш істотною в подібних випадках є іонізація розчинення анодної складової поблизу катодної складової, це можливо, якщо на поверхні металевої конструкції виникають гальванічні елементи. Розглянемо деякі з них:

а) неоднорідність металевої фази, обумовлена неоднорідністю сплаву, а також наявністю мікро- і макровключень;

б) неоднорідність поверхні металу унаслідок наявності меж блоків і зерен кристалів, вихід дислокацій на поверхню, анізотропію кристалів;

в), г) неоднорідність захисних плівок на поверхні за рахунок мікро- і макропор плівки (в), за рахунок нерівномірного утворення на поверхні вторинних продуктів корозії (г) і ін.

Ми розглянули два крайні механізми саморозчинення металів: рівномірне розчинення ідеальної гомогенної поверхні і розчинення (в основному локальне) мікроелементів при просторовому розділенні катодних і анодних зон (процесів).

У загальному випадку, необхідно зважати на можливість протікання на анодних ділянках разом з основними анодними процесами катодних процесів, на катодних же ділянках можуть протікати із зниженою швидкістю анодні процеси розчинення.

Можна зробити висновок, що немає підстав протиставляти "гомогенний" і "гетерогенний" шляхи протікання корозійних процесів. Правильніше їх розглядатиме як чинники, що взаємно доповнюють один одного. Основною ж причиною корозії металів залишається як і раніше термодинамічна вірогідність протікання в даних умовах на металі анодних процесів іонізації металу і зв'язаного з ним катодного процесу деполяризації.

## 2. Схема і характерні особливості електрохімічного корозійного процесу

Електрохімічне розчинення металу, що протікає за гетерогенно-електрохімічним шляхом можна представити таким, що складається з трьох основних процесів (рис.1):

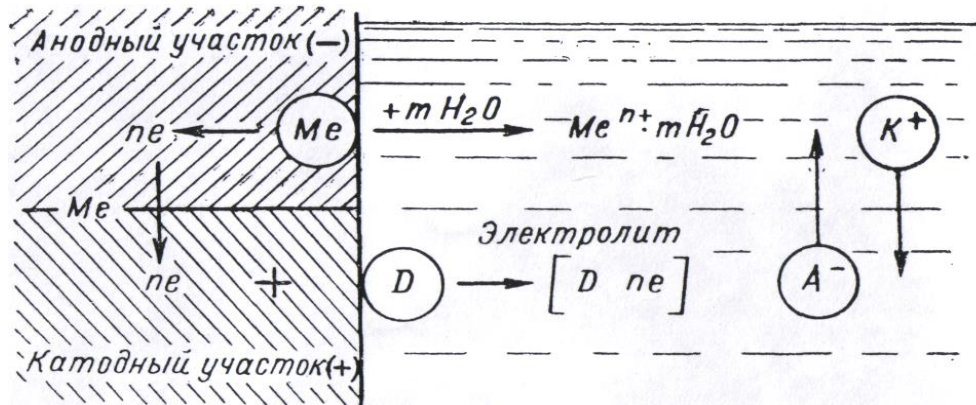
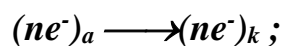


Рисунок 1 – Схема процесу електрохімічної корозії

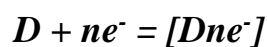
а) анодного процесу – утворення гідратованих іонів металу в електроліті і некомпенсованих електронів на анодних ділянках:



б) процесу переходу електронів в металі від анодних до катодних ділянок і відповідного переміщення іонів в електроліті:



в) катодного процесу – приєднання (асиміляції) електронів якими-небудь молекулами або іонами розчину (деполяризаторами), спроможними відновлюватися на катодних ділянках:



Таким чином, протікання електрохімічного корозійного процесу аналогічно роботі короткозамкненої гальванічної пари.

При замиканні в електроліті двох електродів з різними потенціалами відбувається перехід електронів від більш негативного електроду (анода) до менш негативного (або більш позитивного) електроду (катода). Цей перехід електронів вирівнює значення потенціалів замкнутих електродів. Якщо би при цьому електродні процеси (анодний на аноді і катодний на катоді) не протікали, потенціали електродів зрівнялися би і настала повна поляризація. Насправді ж анодний і катодний електродні процеси не припиняються, а продовжують протікати, і перешкоджають настанню повної поляризації, іншими словами діють як деполяризатори. Звідси, й беруть назву іони або молекули розчину, що забезпечують протікання катодного процесу – «деполяризатори».

Характерними особливостями електрохімічного корозійного процесу є наступні:

- поділення його на два електродних процеси, що протікають одночасно, але в значній мірі не залежать один від одного: анодний і катодний;

- залежність кінетики цих двох електрохімічних процесів, тобто і швидкості корозії відповідно до законів електрохімічної кінетики від величини електродного потенціалу металу: зміщення потенціалу металу в позитивну сторону (наприклад, в результаті поляризації від зовнішнього джерела току) звичайно полегшує анодний процес і перешкоджає катодному; зміщення потенціалу в негативну сторону, навпаки, прискорює катодний процес і гальмує анодний;

- можливість локалізації анодного і катодного процесів на різних ділянках поверхні кородуючого металу, де їх протікання полегшено;

- при локалізації електродних процесів реалізація матеріального ефекту корозії на анодних ділянках поверхні кородуючого металу.

### 3. Термодинаміка електрохімічної корозії

Термодинамічна можливість проходження електрохімічної корозії визначається зміною енергії Гіббса:

$$\Delta G = -z F \varepsilon < 0, \quad (1)$$

де  $\Delta G$  - зміна енергії Гіббса в результаті електрохімічної корозії;  $z$  - число електронів, які беруть участь в електродному процесі;  $F$  - постійна Фарадея;  $\varepsilon$  - електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента.

З рівняння (1) випливає, що корозія термодинамічно можлива, якщо ЕРС гальванічного елемента, який мимовільно утворився, позитивна

$$\varepsilon = \varphi_K - \varphi_A > 0,$$

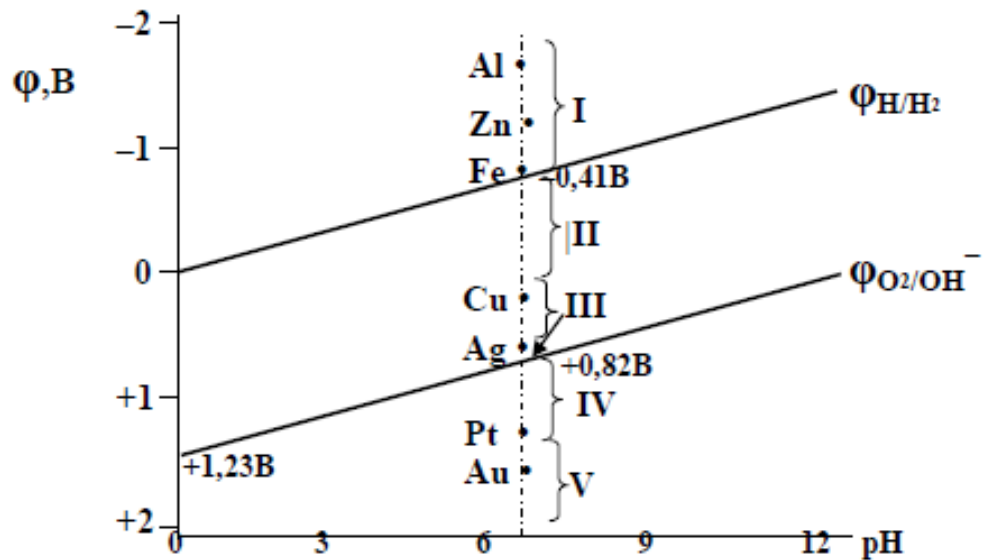
звідки

$$\varphi_K > \varphi_A, \quad (2)$$

тобто потенціал катодної деполяризації повинен бути більше потенціалу анодного окислення металу. Величини оборотних електродних потенціалів металів в реальних умовах корозії сильно відрізняються від своїх стандартних потенціалів і можуть бути розраховані за відомим рівнянням Нернста.

Залежності потенціалів водневого і кисневого електродів від рН є прямі лінії (рис. 2).

Таким чином, з огляду на конкретні анодну і катодну реакції, можна передбачити термодинамічну можливість протікання електрохімічної корозії для різних металів в залежності від характеру середовища



**Рисунок 2 – Порівняння потенціалів водневого і кисневого електродів із потенціалами стандартних металевих електродів**

Ті метали, потенціали яких розташовані вище ліній рівноваги водневого або кисневого електрода, (тобто умова (2) дотримується) можуть кородувати відповідно з водневою або кисневою деполяризацією. За цією ознакою всі метали можна розділити на п'ять груп (див. рис. 2):

I - метали, здатні кородувати в будь-якому середовищі як з кисневою, так і з водневою деполяризацією ( $\phi < -0,41\text{ V}$ );

II - метали, здатні кородувати в будь-якому середовищі з кисневою деполяризацією, але з водневою деполяризацією кородують тільки в кислому середовищі ( $0 > \phi > -0,41\text{ V}$ );

III - метали, здатні кородувати тільки з кисневою деполяризацією в кислому або нейтральному середовищі ( $+0,82 > \phi > 0\text{ V}$ );

IV - метали, здатні кородувати тільки з кисневою деполяризацією в кислому середовищі ( $+1,23 > \phi > +0,815\text{ V}$ );

V - метали, не здатні кородувати в будь-якому середовищі з будь-якою деполяризацією ( $\phi > +1,23\text{ V}$ ).



Отримані висновки сильно змінюються при наявності захисних плівок. Наявність і захисні властивості плівок визначаються головним чином величиною електродного потенціалу металу (тобто природою металу) і водневим показником навколишнього середовища, тобто  $pH$ . Обидва ці фактори знайшли відображення в діаграмах Пурбе.

#### 4. Рівняння Нернста для рівноважних потенціалів електродів

Якщо метал знаходиться в розчині власних іонів, то на межі метал – електроліт при досягненні рівноваги виникає, так званий, **рівноважний оборотний потенціал металу**. В цьому випадку встановлюється динамічна рівновага між переносом зарядів в прямому і зворотньому напрямках, і виникає струм обміну. Інтенсивність переносу зарядів речовини з металу в розчин і назад однакова.

Значення рівноважних (оборотних) потенціалів електродів залежить в основному від природи металу, активності іонів даного металу в електроліті і температури.

Залежність рівноважних потенціалів  $V_{Me}$  від активності власних іонів металу в електроліті ( $a_{Me^{n+}}$ ) і температури визначається наступним рівнянням, яке має назву **рівняння Нернста**:

$$V_{Me} = V_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

де  $F$  – стала Фарадея;  $n$  – валентність іонів металу, що переходять у розчин;  $R$  – газова стала, дорівнює  $8,314 \text{ Дж/}^\circ\text{К}\cdot\text{моль}$ .

Для температури  $25^\circ\text{C}$  при переході від натуральних логарифмів до десяткових:

$$V_{Me} = V_{Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}},$$

Очевидно, що при  $a_{Me^{n+}}=1$  рівноважний потенціал  $V_{Me}$  дорівнюватиме  $V_{Me}^0$  тобто потенціалу металу при активності його іонів в розчині  $a_{Me^{n+}}=1$ .  $V_{Me}^0$  носить назву **стандартного потенціалу металу**.

На електродний потенціал сильно впливає склад електроліту, особливо коли на поверхні металу утворюється плівка нерозчинних сполук або якщо розчин містить комплексоутворювач. Так, наприклад, стандартний потенціал алюмінію дорівнює  $-1,66\text{ В}$ , в 3%-ному розчині хлористого натрію потенціал алюмінію підвищується до значення  $-0,63\text{ В}$ , а в тому ж розчині з добавкою 0,1%  $H_2O$  потенціал ще більш зростає до значення  $-0,52\text{ В}$ .

Електроди, оборотні відносно власних іонів, називаються **електродами першого роду**. Поряд з цим існують електроди, оборотні також по відношенню до аніону розчину солі даного металу. В цих випадках виникає рівноважний потенціал **електродів другого роду**.

Потенціали електродів другого роду спостерігаються для важкорозчинних солей при насиченні розчину сіллю даного металу. Для такого розчину добуток активності катіону на активність аніону є величиною сталою:

$$L = a_{Me^{n+}} \cdot a_A^{m-} = const$$

Активність іонів металу в розчині залежить від активності відповідного аніону. Отож, потенціал електроду другого роду знаходиться в зворотній залежності від активності аніонів в електроліті.

До електролітів другого роду відносяться каломельний, срібний, ртутний лужний та ін.

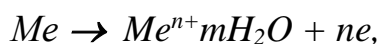
До рівноважних потенціалів відносяться також так звані окислювально-відновлювальні потенціали (red-ox), які виникають на інертному електроді в результаті усталеної рівноваги якогось окисника з його відновленою

формою, наприклад, при протіканні на інертному платиновому електроді оборотної окислювально (ox) - відновлювальної (red) реакції типу  $Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$ . На електроді устанавлюється рівноважний red-ox – потенціал, значення якого визначається рівнянням (в загальному вигляді):

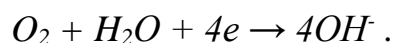
$$V_{redox} = V_{redox}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

де  $n$  – валентність окисника.

На практиці корозії металів найбільше значення мають електроди, у яких потенціал є **нерівноважним або необоротним**. В цьому випадку втрата електронів на електроді здійснюється одним процесом, наприклад:



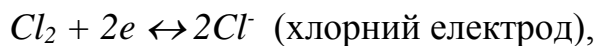
а сприймання їх – іншим процесом, наприклад:



Нерівноважні потенціали з плином часу можуть встановлюватися на цілком певному значенні, і тоді вони називаються **стаціонарними**. В цьому випадку швидкості переносу зарядів з металу в електроліт і в зворотньому напрямку рівні, проте баланс речовини при цьому не дотримується.

Нерівноважні потенціали називаються **нестаціонарними**, якщо вони не встановлюються на певному значенні в часі.

Якщо окисником або відновником є газоподібна речовина, то окислювально-відновлювальний потенціал, який встановлюється на інертному електроді, носить назву потенціала газового електроду. На електроді в цьому випадку протікають оборотні окислювально-відновлювальні реакції типу:



Якщо значення рівноважного (оборотного) потенціалу можна обчислити за рівнянням:

$$V_{Me} = V_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

то величину нерівноважного потенціалу по цьому рівнянню визначити неможна. Значення нерівноважного потенціалу знаходять експериментально.

Потенціал окремо взятого електроду виміряти неможливо. Щоб визначити, чому дорівнює потенціал досліджуваного електроду  $V_x$ , необхідно виміряти ЕРС гальванопари, яка складається з цього електроду та іншого стандартного електроду, наприклад, каломельного, потенціал  $V_{cm}$  якого відомий. ЕРС вимірюють, із застосуванням компенсаційного методу.

$$EPC = V_x - V_{cm}, \text{ звідки}$$

$$V_x = EPC + V_{cm} (B).$$

## 5. Короткозамкнута гальванічна пара і причини її виникнення

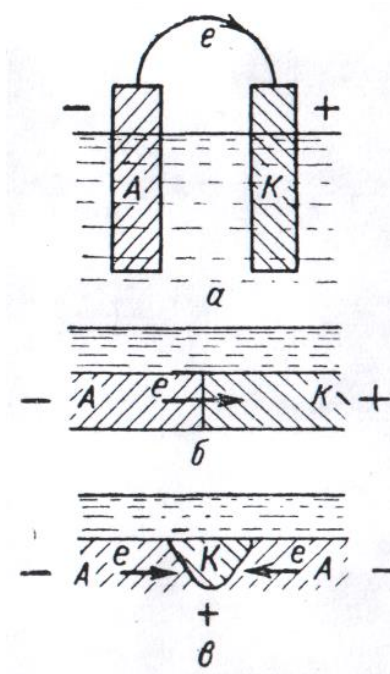
Відповідно до теорії гетерогенної електрохімічної корозії металів, ділянки анодної і катодної реакції просторово розділені і для протікання процесу корозії необхідно, щоб відбувався перехід електронів в металі і іонів в електроліті. Таке просторове розділення анодної і катодної реакції енергетично більш вигідне, оскільки вони локалізуються на тих ділянках, де їх протікання полегшено.

У більшості практичних випадків протікання електрохімічної корозії звичайно характеризується локалізацією анодного і катодного процесів на різних ділянках кородуючої поверхні металу, що призводить до нерівномірного або місцевого характеру корозійного руйнування. Ці відмітні за своїми властивостями ділянки корозії на поверхні металу, залежно від своїх розмірів, є короткозамкненими макрогальванічними (що добре

розпізнаються неозброєним оком) або мікрогальванічними (що виявляються лише за допомогою мікроскопу) елементами (рис. 3,4.).



Рисунок 3 – Схема п'ятиелектродного корозійного гальванічного елемента



а – звичайний елемент; б – модель корозійного елемента;  
в – корозійний елемент; А – анод, К – катод, е - електрон

Рисунок 4 - Схема гальванічних елементів

Причинами їх виникнення на поверхні розділу фаз «метал–електроліт» можуть бути наступні:

а) неоднорідність металевої фази (макро- і мікроблокучення, вихід дислокацій на поверхню металу, анізотропність металевого кристалу,

неоднорідність внутрішніх напружень у металі, нерівномірний розподіл на поверхні вторинних продуктів корозії та ін.);

б) неоднорідність рідкої фази (відмінність концентрації власних іонів даного металу в електроліті, відмінність в рН, відмінність в концентрації кисню або інших окисників);

в) неоднорідність фізичних умов (різниця в температурі, нерівномірність розподілу променевої енергії, нерівномірність накладення зовнішнього електричного поля).

Таким чином, електрохімічна корозія металів є результатом роботи великої кількості корозійних гальванічних елементів на поверхні металу, що стикається з електролітом. Поверхня металу, що кородує, уявляє собою звичайно багатоелектродний гальванічний елемент. При першому наближенні цю поверхню можна розглядати як двоелектродну систему, яка складається з ділянок двох видів – анодних (одного сорту) і катодних (теж одного сорту).

Таким чином, електрохімічна гетерогенність поверхні металу призводить до диференціації останньої на анодні (з більш негативним електродним потенціалом) і катодні (з більш позитивним електродним потенціалом) ділянки. Ступінь гетерогенності цієї поверхні характеризується різницею електродних потенціалів анодних і катодних ділянок ( $V_K - V_A$ ).