

ЛЕКЦИЯ 22

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

План лекции

1. Введение. Коррозия металлов. Определения, классификация. Коррозия химическая и электрохимическая.
2. Классификация и механизм химической коррозии. Примеры реакций. Пароводяная коррозия железа. Ванадиевая коррозия стали.
3. Термодинамика химической коррозии.
4. Кинетика химической коррозии. Защита металлов от химической коррозии. Основные жаростойкие и жаропрочные материалы.
5. Выводы.

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия металлов -

- это *самопроизвольное* разрушение металлических материалов под действием компонентов окружающей среды.

В результате коррозии металл – окисляется, теряет электроны, переходит в форму соединения, а окислители из окружающей среды восстанавливаются, забирают электроны у металла.

В общем виде:



Коррозия - процесс *самопроизвольный* \Rightarrow то есть $\Delta G_{кор} < 0$

$\Delta G_{(1)} < 0$ для большинства металлов ($\Delta G_{(1)}$ - это энергия Гиббса образования соединения из простых веществ = $\Delta_f G_i$ - см. таблицу).

\Rightarrow Металлы встречаются в природе в основном в виде соединений.

\Rightarrow Процесс получения металлов из соединений, наоборот, *вынужденный*, требует затраты энергии.

Убытки человечества от коррозии исчисляются миллиардами рублей, долларов и евро ежегодно (разрушение трубопроводов, цистерн, машин, корпусов судов, морских сооружений и т. п.) Безвозвратные потери металлов составляют более 15% от ежегодного их производства !

Косвенные убытки от коррозии часто значительно превышают прямые потери (выход из строя парового котла, обшивки танкера и пр.).

Экологический ущерб не поддается оценке.

2-я половина прошлого века - создана теория коррозии, поэтому борьба с ней приняла целенаправленный характер.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИИ

(по механизму, по условиям протекания, по характеру разрушения)



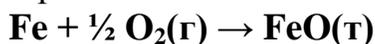
Химическая коррозия:

а) газовая или высокотемпературная коррозия (ВТК)

□ в газах и парах при *высоких температурах* ;

б) в неэлектролитах □ агрессивных органических жидкостях, (например, сернистая нефть и др.)

При химической коррозии происходит **прямое взаимодействие** металла с окислителем окружающей среды, **непосредственный** переход электронов металла на окислитель. Например:



Электрохимическая коррозия протекает в средах, имеющих **ионную проводимость**, по **электрохимическому механизму**:

- в электролитах в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде;
- в атмосфере любого влажного газа;
- в почве.

Как для любой электрохимической реакции, выделяют:

полуреакцию окисления - анодное растворение металла и

полуреакцию восстановления - катодное восстановление окислителя.
Эти полуреакции *разделены пространственно*, идут на *разных участках поверхности*.

Например:

на анодном участке А: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{p}) + 2\bar{e}$,

на катодном участке К: $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{p})$

По характеру разрушения поверхности коррозия бывает:

- **Равномерная** – разрушение по всей поверхности металла
- **Местная** – *пятнами, язвами, точечная* (питтинг), сосредоточена на отдельных участках, проникает на большую глубину
- **Коррозия под напряжением** (химическое и механическое воздействие) – **коррозионное растрескивание (КР)**- под действием **растягивающих напряжений** (нержав. стали – образование транскристаллитных трещин), **коррозионная усталость (КУ)** - под действием **циклических напряжений**
- **Межкристаллитная** – разрушение по границам зерен металла (где скапливаются примеси)
- **Избирательная** – растворение одного из компонентов сплава (более активного восстановителя)
- **Блуждающими токами** (подземные коммуникации, трубопроводы) и др.

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Химическая коррозия:

а) газовая или высокотемпературная коррозия (ВТК)

– в газах и парах при **высоких температурах** ;

б) в неэлектролитах – агрессивных органических жидкостях,
(например, сернистая нефть и др.)

Механизм:

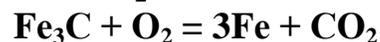
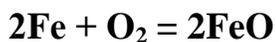
При химической коррозии происходит **прямое взаимодействие** металла с окислителем окружающей среды, **непосредственный** переход электронов металла на окислитель.

Наиболее активные газы: F_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2S .

Примеры реакций ВТК:

с кислородом воздуха $2\text{M} + \text{O}_2 = 2\text{MO}$

например, на стали



с диоксидом углерода $M + CO_2 = MO + CO$

например, на стали $Fe + CO_2 = FeO + CO$
 $Fe_3C + CO_2 = 3Fe + 2CO$

с диоксидом серы $3M + SO_2 = 2MO + MS$

например, на стали $3Fe + SO_2 = 2FeO + FeS$

с парами воды $M + H_2O(g) = MO + H_2$

(с газами взаимодействуют и феррит (твердый раствор Fe в C), и цементит (Fe₃C))

Скорость коррозии разных металлов в указанных средах различна.

Пример при 900°C: Cr → Ni → Co → Fe в H₂O → CO₂ → O₂ → SO₂

Cu практически не корродирует в SO₂

Пароводяная коррозия стали:

При $T < 427^\circ C$

$3Fe + 4H_2O(g) = H_2 + Fe_3O_4$ (магнетит) – хорошие защитные свойства –
(в прямооточных и барабанных котлах)

в присутствии O₂ :

$2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2$ – рыхлая пленка

При $T > 427^\circ C$

$Fe + H_2O(g) = H_2 + FeO$ (вюстит) - плохие защитные свойства
(в пароперегревателях паровых котлов)

Опасно, так как водород, растворяясь в стали, создает повышенную хрупкость металла.

Ванадиевая коррозия стали:

При горении нефтяного топлива примеси ванадия переходят в V₂O₅.

Разрыхляет защитную пленку: $Fe_2O_3 + V_2O_5 = 2FeVO_4$

действует как катализатор: $4Fe + 3V_2O_5 = 2Fe_2O_3 + V_2O_3$

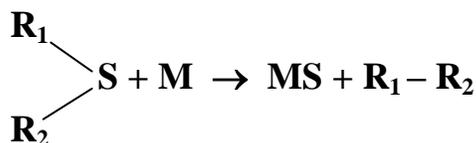
$V_2O_3 + O_2 = V_2O_5$

Сульфидно-оксидная коррозия стали (в продуктах сгорания):

$3Fe + Na_2SO_4 = Fe_2O_3 + FeS$

Химическая коррозия металла в жидких неэлектролитах

(нефть, нефтепродукты, безводные спирты, растворители и др.) протекает при наличии **коррозионно-опасных элементов: сера, кислород, хлор.**

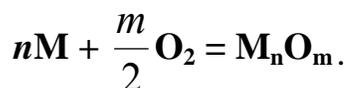


(где R, R_1, R_2 органические радикалы). □

Термодинамика химической коррозии.

ПРИМЕР: Газовая коррозия в атмосфере кислорода.

Уравнение реакции окисления металлов кислородом в общем виде:



Условие возможности ВТК - энергия Гиббса реакции меньше нуля: $\Delta G < 0$.

Изотерма Вант Гоффа:

$$\Delta rG = \Delta rG^0 - \frac{m \cdot R \cdot T}{2} \ln \bar{p}_{O_2} = \Delta rH^0 - T\Delta rS^0 - \frac{m \cdot R \cdot T}{2} \ln \bar{p}_{O_2}$$

ΔrG^0 – стандартная энергия Гиббса **реакции** = стандартной энергии Гиббса **образования** оксидов, ΔfG^0 , приведены в справочниках (< 0);

\bar{p}_{O_2} относительное парциальное давление кислорода.

$\Delta fG^0 < 0$ для подавляющего большинства металлов \rightarrow возможность этой реакции при $\bar{p}_{O_2} = 1$ (атмосферном давлении кислорода).

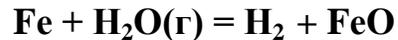
$\Delta G > 0$ - при очень **низких давлениях** кислорода и **высоких температурах**.

(Рассчитать самостоятельно: при каких p прекращается кислородная коррозия Cu и Sn (до CuO и SnO), то есть $\Delta G = 0$, при 25°C и 600°C)

ПРИМЕРЫ

1) Определить т-д. возможность пароводяной коррозии изделия из низкоуглеродистой стали при 600°C под действием пара ($p = 5$).

Уравнение химической коррозии:



(Допустим, что водород выделяется под атмосферным давлением)

$$\rightarrow \Delta rG = \Delta rG^0 + RT \ln (p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}) = \Delta rH^0 - T\Delta rS^0 - RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta rH^0_T = \Delta rH^0_{298} = -21,84 \text{ кДж} ; \quad \Delta rS^0_T = \Delta rS^0_{298} = -26,5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta rG^0 = -21840 - 873(-26,5) = 1303 \text{ Дж} > 0 \text{ процесс невозможен}$$

$$\Delta rG = 1303 - 8,31 \cdot 873 \ln 5 = 1303 - 11659 = -10356 \text{ Дж} < 0 \text{ возможен!}$$

2) Определите, при каких p прекращается пароводяная коррозия углеродистой стали при 600°C.

$$\Delta G = 0 \rightarrow \ln p_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta rG^0/RT = 1303/8,31 \cdot 873 = 0,1798$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,198 \text{ атм}$$

Таким образом, большинство металлов в атмосфере агрессивных газов могут подвергаться химической коррозии.

Термодинамика указывает лишь на **возможность** протекания процессов, но не может предсказать их скорость.

Кинетика химической коррозии

Скорость окисления металла зависит от скорости собственно химической реакции и скорости диффузии окислителя или ионов через пленку.

Защитное действие пленки тем больше, чем лучше ее сплошность и выше сопротивление диффузии.

Сплошность пленки на поверхности металла можно приближенно оценить по соотношению между **объемами продуктов коррозии и металла**:

$$\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{М}}$$

Металлы, у которых $\alpha < 1$, не могут создавать сплошные оксидные слои → через несплошности в слое газ-окислитель (кислород) свободно проникает к поверхности металла.

Сплошные и устойчивые оксидные слои образуются при значениях коэффициента $\alpha \square = 1,2 \text{ } 1,6$.

При больших значениях α пленки получаются не сплошные, легко отделяющиеся от поверхности металла (например, железная окалина), в

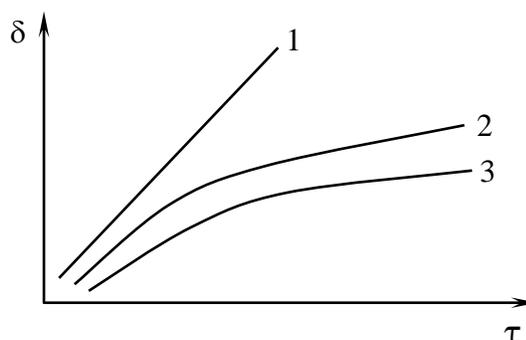
результате возникающих *внутренних напряжений*. Однако - для хрома $\alpha = 2,02$, но пленка оксидов устойчива к действию окружающей среды.

Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α
К	K ₂ O	0,45	Sn	SnO ₂	1,33	Cu	Cu ₂ O	1,67
Na	Na ₂ O	0,55	Ni	NiO	1,52	Cu	CuO	1,74
Ca	CaO	0,64	Nb	NbO	1,57	Ti	Ti ₂ O ₃	1,76
Mg	MgO	0,74	Nb	Nb ₂ O ₃	2,81	Cr	Cr ₂ O ₃	2,01
Pb	PbO	1,15	Zn	ZnO	1,58	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Cd	CdO	1,27	Zr	ZrO ₂	1,6	W	WO ₃	3,6
Al	Al ₂ O ₃	1,31	Be	BeO	1,67			

Зависимость роста толщины пленок δ от времени τ различна для разных металлов.

Три основных типа зависимости δ от τ :

1) *линейный*, 2) *параболический* и 3) *логарифмический*.



Кривая 1 - *линейная* зависимость \rightarrow скорость окисления постоянна

$$\delta = k_1\tau + const$$

окислитель свободно проникает к поверхности через трещины и поры в оксидной пленке. Для таких металлов обычно $\alpha < 1$. Наблюдается для щелочных и щелочно-земельных металлов. Для ванадия, вольфрама и молибдена при высоких температурах.

Кривая 2 - *параболическая* зависимость \rightarrow справедливо для пленок с хорошими защитными свойствами при $\alpha > 1 \rightarrow$ скорость роста пленки определяется диффузией ионов и миграцией электронов через пленку

$$\delta^2 = 2k_2\tau + const$$

Для многих металлов: медь, никель, железо, хром, кобальт и др.

Кривая 3 - логарифмическая зависимость → для относительно тонких защитных пленок на начальных стадиях окисления или при низкотемпературном окислении

$$\delta = k_3 \ln \tau + const$$

Например, Cu, Fe, Zn, Ni, Pb, Cd, Sn, Mn, Al, Ti, Ta

Высокие защитные свойства при низких температурах

Различают **тонкие, средние и толстые пленки.**

Тонкие - от толщины монослоя молекул до 40 нм; на поверхности металла **невидимы.**

Средние > 50нм, **видимые** вследствие их окраски.

Толстые - значительные толщины (окалина на стали, толстослойные анодные пленки на алюминиевых сплавах).

Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная, достаточно тонкая прочная и эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом и одинаковый с ним коэффициент линейного расширения и возникающая на его гладкой поверхности.

Пленка должна иметь некоторую **оптимальную толщину**, чтобы в достаточной степени тормозить встречную диффузию молекул агрессивного агента и ионов металла.

На многих металлах защитная пленка после достижения известной толщины **растрескивается**, → коррозия развивается дальше.

→ Скорость химической коррозии **возрастает с увеличением температуры.**

При высоких температурах свойства пленок меняются: повышение коэффициента диффузии окислителя и ионов металла, различные коэффициенты линейного расширения металла и пленки → ухудшение защитных свойств пленки и быстрое ее разрушение.

Защита металлов от химической коррозии.

Основной метод – применение **жаростойких** и **жаропрочных** материалов.

Жаростойкость - **стойкость** по отношению к **газовой** коррозии при высоких температурах.

Жаропрочность - свойство конструкционного материала сохранять **высокую механическую прочность** при значительном повышении температуры.

Жаростойкость → **легирование**, например, стали - **Cr, Al, Si**.

При высоких температурах образуют *плотные защитные пленки* сложных оксидов: FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4

Жаропрочность → добавки **Ni** (до 25%), **Mo** (до 2%), **W** (4-6%), **Cr**

Основные жаростойкие и жаропрочные материалы:

Нелегированные стали – до 400°C;

Низколегированные стали - до 600°C

9% хрома, в парогенераторостроении и турбостроении.

Высоколегированные (аустенитные) стали – до 700°C

12% хрома, - для изготовления лопаток газовых турбин, деталей реактивных двигателей, в производстве двигателей внутреннего сгорания и т. п.)

Сплавы Cr-Al-Fe – сихромаль, высокая жаростойкость:

-сплав 30% Cr, 5% Al, 0,5% Si, остальное Fe - до 1300°C

- для изготовления спиралей и деталей нагревательных элементов печей

Нихромы 80% Ni и 20% Cr ; 65% Ni + 20% Cr+ 15% Fe - до 1150°C

Но! V, Mo, W образуют легкоплавкие и летучие оксиды, ускоряют окисление стали при высоких *T*.

Легирование – дорогостоящий метод.

Защитные покрытия – металлические, неметаллические.

Неметаллические – органические (силиконовые лаки и др.) и

Неорганические (эмали, металлокерамические, керамические).

Керметы:

Ni- Al_2O_3 - до 1800°C

Ni-MgO - до 1800°C

Керамические покрытия:

SiO_2 - до 1700°C

Cr_2O_3 - до 1900°C

Al_2O_3 - до 2000°C

TiO_2 - до 2100°C

ZrO_2 - до 2700°C

ThO_2 - до 3300°C

Электрохимическая коррозия. Термодинамика и механизм

Электрохимическая коррозия может иметь место только в проводящей среде, поэтому **полуреакции окисления и восстановления могут быть пространственно разделены.**

На анодных участках А : $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\bar{e}$

На катодных участках К: $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$.

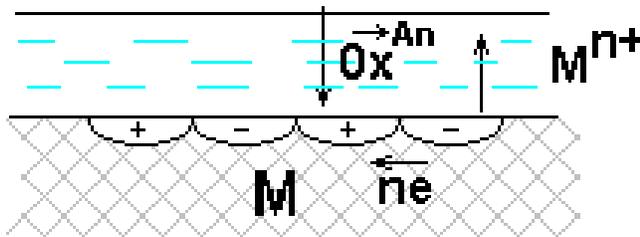
Один процесс идет за счет другого \Rightarrow не может идти без другого.
Такие процессы называют *сопряженными*.

Условие возможности электрохимической коррозии:

$$E^p_{Ox/Red} > E^p_{M^{n+}/M}$$

$E^p_{Ox/Red}$ - равновесный потенциал окислителя в данной среде

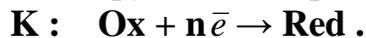
$E^p_{M^{n+}/M}$ - равновесный потенциал металла в данной среде



Поверхность М, как правило, *энергетически неоднородна*.
На участках с более отрицательным $E^p \Rightarrow$ окисление М \Rightarrow это - **анодные участки** коррозионных гальванических элементов:



На участках с более положительным $E^p \Rightarrow$ восстановление окислителей из окружающей среды \Rightarrow это **катодные участки**:

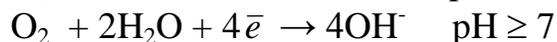
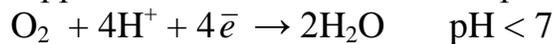


Самые распространенные окислители:

- O_2 воздуха, растворенный в электролите
- ионы H^+ из электролита или молекул H_2O .

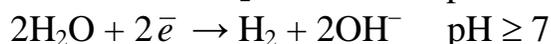
Уравнения катодных реакций (восстановления окислителей)

- коррозия с поглощением кислорода:



$$E_{O_2/OH^-} = 1,227 + 0,0147 \lg \bar{p}_{O_2} - 0,059pH,$$

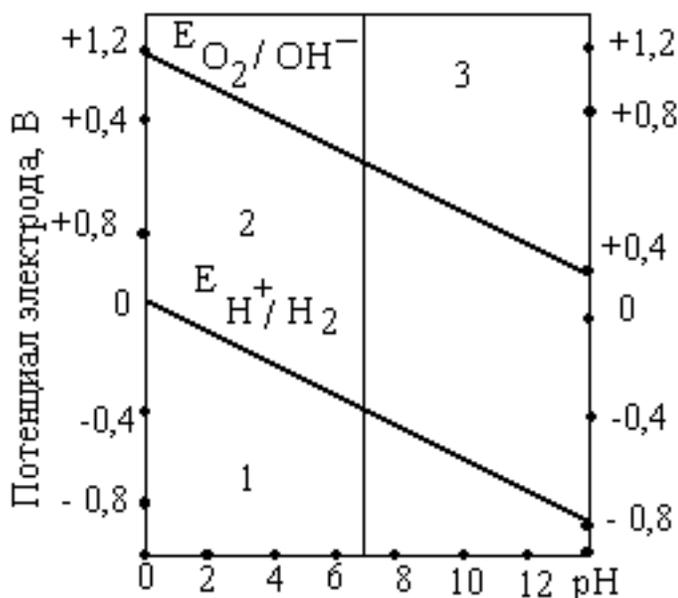
- коррозия с выделением водорода:



$$E_{H^+/H_2} = -0,059pH - 0,0295 \lg \bar{p}_{H_2}.$$

Разные металлы корродируют по-разному, в зависимости от их стандартного потенциала и рН среды:

а) если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода в данной среде (область 3), то коррозия металла невозможна. Например, *золото, платина* не могут корродировать ни с поглощением O_2 , ни



с выделением H_2 , так как $E_{ок} < E_{Au^+/Au}$.

б) если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода в данной среде (область 2), то коррозия *возможна с поглощением кислорода* и *невозможна с выделением водорода*, например:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} < E_{O_2/H_2O} \quad \text{и} \quad E_{Cu^{2+}/Cu} > E_{H^+/H_2}$$

в) если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то *возможна* коррозия *как с поглощением кислорода*, так и с *выделением водорода* (область 1):

(щелочные, щелочно-земельные металлы, магний, алюминий, цинк и др.)

ПРИМЕР. Влияние рН среды на коррозию железа Fe с примесями меди Cu.

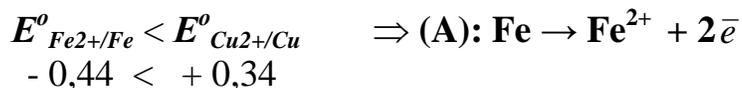
Решение.

Пусть рН = 3(кислая) и 10(основная).

1) Сравниваем потенциалы металлов (основного и примесей, компонентов сплава, основного металла и покрытия и т.д.). Разрушаться (окисляться)

будет металл с более отрицательным потенциалом (более сильный восстановитель).

Здесь - сравниваем стандартные потенциалы:



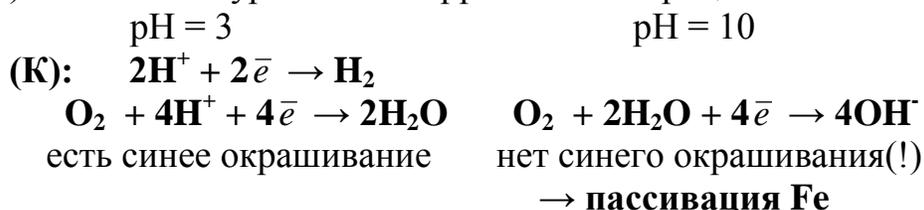
2) Определяем равновесные потенциалы окислителей в заданной среде

$$\begin{array}{ll} \text{pH} = 3 & \text{pH} = 10 \\ E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} \approx 1,23 - 0,059\text{pH} \approx 1,05\text{В} & E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} \approx 1,23 - 0,059\text{pH} \approx 0,64\text{В} \\ E_{\text{H}^+/\text{H}_2} \approx -0,059\text{pH} \approx -0,18\text{В} & E_{\text{H}^+/\text{H}_2} \approx -0,059\text{pH} \approx -0,59\text{В} \end{array}$$

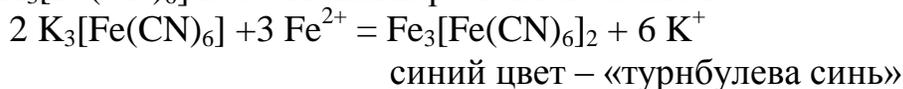
3) Сравниваем значения потенциалов окислителей и металла, делаем вывод о возможности данного процесса коррозии

$$\begin{array}{l} \text{pH} = 3 \\ -0,44 < 1,05 \Rightarrow \text{возможна коррозия с поглощением кислорода} \\ -0,44 < -0,18 \Rightarrow \text{возможна коррозия с выделением водорода} \\ \text{pH} = 10 \\ -0,44 < 0,64 \Rightarrow \text{возможна коррозия с поглощением кислорода} \\ -0,44 > -0,59 \Rightarrow \text{невозможна коррозия с выделением водорода} \end{array}$$

4) Записываем уравнения коррозионных процессов на К:



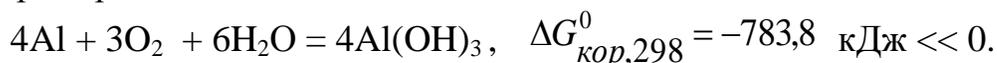
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ качественный реагент на ионы Fe^{2+} :



Скорость электрохимической коррозии

Термодинамика устанавливает *возможность* протекания процесса коррозии, но не дает реальных представлений о скорости коррозии.

Например:



\Rightarrow коррозия Al под действием O_2 возможна, но реально Al - конструкционный материал.

Причина – продукты коррозии - оксидные, гидроксидные, солевые и др. пленки тормозят дальнейший процесс коррозии, приводят к *пассивации металла*.

Скорость коррозии :

1) **Массовый показатель** - потеря массы (в граммах или килограммах) за единицу времени (секунду, час, сутки, год), отнесенную к единице площади (квадратный метр) образца ,[г/м².сут].

2) **Глубинный показатель** - уменьшение толщины металла в единицу времени [мм/год]. Для пересчета единиц есть таблицы.

По скорости коррозии – 3 группы металлов:

а) < 0,15 мм/год – высокая коррозионная стойкость \Rightarrow металлы используют для ответственных изделий: валов ,поршней насосов, пружин и др.;

б) от 0,15 до 1,5 мм/год – используют там, где нет повышенных требований к корр.стойкости: емкости, трубопроводы, корпуса вентиляей, болтов;

в) > 1,5 мм/год – не используются

3) **Коррозионный ток (плотность коррозионного тока).**

Скорость электрохимической коррозии можно также выразить величиной тока, приходящегося на единицу площади металла ($i_{кор}$).

По закону Фарадея $I_{кор}$ определяет массу металла m_t , растворенного в единицу времени, как

$$m_t = \frac{M_{\text{Э}} \cdot I_{\text{кор}}}{F}, \text{ где } M_{\text{Э}} - \text{молярная масса эквивалента металла, г/моль.}$$

Скорость равномерной коррозии в единицах массы на единицу поверхности металла в единицу времени v_m [г/м².с]; [г/м².час]:

$$v_m = \frac{M_{\text{Э}} \cdot i_{\text{кор}}}{F}, \text{ где } i_{\text{кор}} - \text{плотность коррозионного тока, А/м}^2.$$

Скорость электрохимической коррозии определяется скоростью **лимитирующей стадии**.

Поляризационные кривые коррозионного микроэлемента – **коррозионные диаграммы**.



Коррозионная диаграмма со смешанным контролем

1) $i_{кор}$ зависит в **равной мере** от **катодного** и **анодного** процессов.

(Как и в гальваническом элементе), **потенциал анодного** процесса смещается в более положительную сторону, а **катодного** – в более отрицательную.

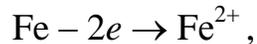
При некотором токе $i_{кор}$ кривые пересекаются. (*Ток анодного растворения равен току катодного восстановления окислителя*). При этом на поверхности металла устанавливается **стационарный потенциал E_c** , или потенциал коррозии $E_{кор}$.

Пример. Коррозия углеродистой стали в кислой среде в отсутствие воздуха.

$$E^o_{Fe^{2+}/Fe} < E^p_{H^+/H_2} = -0,059pH - \text{ для } pH < 7$$

⇒ **возможна коррозия с выделением водорода**

на анодных участках - реакция окисления железа:



на катодных участках - восстановление водорода



Влияние на катодную кривую *природы катодных участков*

Такие примеси - платина, кобальт, никель и др. **катализируют** выделение водорода, скорость катодного процесса будет выше, чем на чистом М (*поляризация катодной кривой уменьшится*) ⇒

точка пересечения сместится вправо, то есть $i_{кор}$ **увеличится** ⇒ i').

Другие металлы(например, ртуть, свинец, кадмий), напротив,

увеличивают перенапряжение водорода(*поляризация катодной кривой увеличится*) ⇒ $i_{кор}$ **уменьшится** ⇒ i'' .

Скорость коррозии с выделением водорода может быть замедлена снижением температуры, увеличением pH среды, очисткой металла от каталитических примесей, изоляцией поверхности металла. Перемешивание раствора практически не влияет, т.к. поляризация электрохимическая.

2) **Лимитирующая** - стадия анодного окисления металла (анодный контроль).

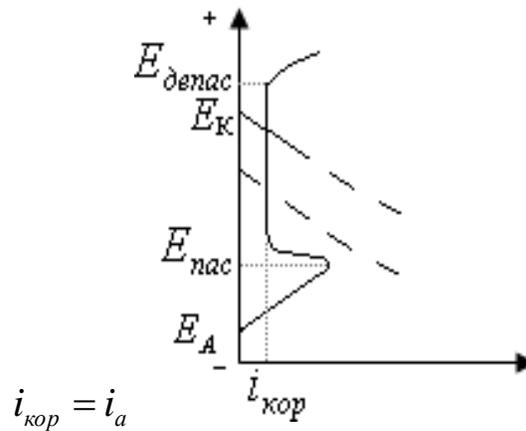
Коррозионный потенциал E_c близок к *равновесному потенциалу катода*.

Для металлов, способных пассивироваться: таких, как хром, алюминий, титан, цирконий, никель, тантал и др.

При некотором потенциале $E_{пас}$ скорость растворения анода резко падает

⇒ металл переходит в пассивное состояние. Во всей области пассивности

$i_{кор} = i_a$. В области пассивности анодное растворение протекает крайне медленно.

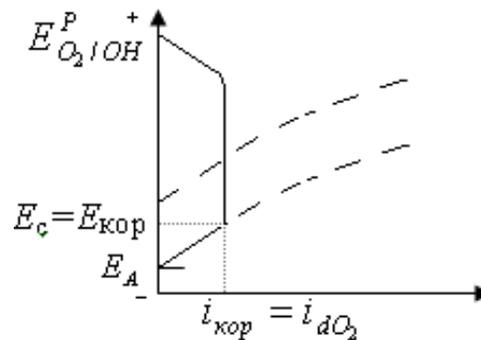


Коррозионная диаграмма с анодным контролем
(явление пассивации металла)

Пассивность в основном вызывается образованием на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев, например, Cr_2O_3 на хrome, TiO_2 на титане, Al_2O_3 на алюминии, Ta_2O_5 – на тантале при анодной поляризации металлов.

Сильные окислители способствуют или даже вызывают пассивацию металлов: Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют железо.

3) (лимитирующая - стадия диффузии кислорода к поверхности металла)



Коррозионная диаграмма с катодным контролем

Максимальная скорость восстановления кислорода определяется предельной плотностью тока i_d восстановления кислорода:

$$i_d = 4F \cdot D_{O_2} \cdot c_{O_2} \cdot \delta^{-1}$$

D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода; c_{O_2} – концентрация кислорода в растворе; δ – толщина диффузионного слоя.

Максимальная скорость коррозии $i_{кор}$ совпадает с предельной плотностью тока i_d . При уменьшении предельного тока точка пересечения анодной и катодной кривых смещается влево, то есть уменьшается скорость коррозии.

Скорость коррозии с **поглощением кислорода** растет \uparrow с увеличением коэффициента диффузии (с ростом T), растворимости кислорода и при перемешивании раствора (уменьшается δ).

Зависимость i_{dO_2} от температуры проходит через максимум при $70 - 80^\circ\text{C}$.

С одной стороны, $T \uparrow \Rightarrow$ увеличение коэффициента диффузии кислорода, с другой - уменьшение растворимости кислорода в воде.

Таким образом, коррозия с поглощением кислорода лимитируется стадией диффузии кислорода и возрастает с увеличением его концентрации, при перемешивании, экстремально зависит от температуры.

Для борьбы с такой коррозией следует **снижать концентрацию кислорода**, например, введением **восстановителя** в раствор или **снижением давления** кислорода над раствором.